



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

LUANA DO NASCIMENTO ROCHA DE PAULA

**ESTRUTURAS METALORGÂNICAS COMO
CATALISADORES PARA HIDROGENAÇÃO DE CO₂**

SÃO CARLOS-SP

2024

LUANA DO NASCIMENTO ROCHA DE PAULA

**ESTRUTURAS METALORGÂNICAS COMO
CATALISADORES PARA HIDROGENAÇÃO DE CO₂**

Tese de Doutorado apresentado ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos, como requisito para a obtenção do título de Doutora em Engenharia Química.
Orientação: Dr. José Mansur Assaf
Coorientação: Dra. Janaina Fernandes Gomes

SÃO CARLOS-SP

2024



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

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

Folha de Aprovação

Defesa de Tese de Doutorado da candidata Luana do Nascimento Rocha de Paula, realizada em 11/04/2024.

Comissão Julgadora:

Prof. Dr. Jose Mansur Assaf (UFSCar)

Prof. Dr. Dalmo Mandelli (UFABC)

Profa. Dra. Silvia Maria Egues Dariva (UNIT)

Prof. Dr. Luiz Henrique Vieira (USP)

Profa. Dra. Janaina Fernandes Gomes (UFSCar)

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

*“Vivendo se aprende, mas o que se aprende, mais, é só a fazer
maiores perguntas.” (Guimarães Rosa)*

À tia Ana (in memoriam), que vislumbrou um potencial que nem eu sabia que poderia alcançar. A lembrança de sua voz doce e firme sempre será meu incentivo.

AGRADECIMENTOS

A Deus por todas as vezes que me fez forte quando precisei, me iluminou com ideias e oportunidades e me fez sorrir com a simplicidade da vida. Aos meus pais, Rafael (*in memoriam*) e Helena, e ao meu padrasto, José, meu agradecimento eterno pelo amor, carinho, educação e por todos os esforços que fizeram em meu favor.

Ao meu amor, meu marido Dr. Gustavo, por todo o amor, sorrisos, companheirismo, apoio e palavras necessárias em momentos difíceis. Por ser meu confidente e principal apoio na vida e na academia. E claro, por saber reconhecer com apenas um olhar o que sinto e saber o que falar em todos os momentos.

Aos meus orientadores durante esse percurso chamado doutorado, Prof. Dr. José Mansur Assaf, meu orientador, e Prof^ª. Dr^ª. Janaina Fernandes Gomes, minha coorientadora. Sempre serei grata por toda paciência, pela ajuda e apoio em momentos de discussão de resultados. Agradeço muito a oportunidade de trabalhar e de aprender com vocês, nessa etapa.

Aos amigos que se tornaram irmãos, Ludimila e Thiago, pelo compartilhamento de uma amizade nutrida não apenas por noites de suporte, mas também por dias felizes e jantares divertidos, momentos que sempre quero repetir. Aos amigos Thielle e Diogo, pela grande ajuda no início do doutorado, pelas risadas sinceras e comidas. À Prof.^a Dr.^a Meiry, pelo apoio, conselhos e amizade formada em Campina Grande e que perdura agora à distância. Aos amigos do LabCat, Ananda, Maria Eduarda, Flávio, Breno, Débora, Eliane, Higor, Igor, Isa, João Lucas, João Pedro, Lídia, Yasmin e Wallas, pela ajuda diária, seja em análises ou discussão de resultados além de muitas risadas, sobretudo em finais de dias difíceis.

Aos professores, Dr^a. Elisabete Moreira Assaf e Dr. Ernesto Antonio Urquieta-Gonzalez, que gentilmente disponibilizaram a infraestrutura de seus laboratórios no IQSC-USP e CPqMAE-UFSCar, respectivamente, para realização de parte do meu projeto de doutorado. À Dr^a Alexandra Mary, à Dr^a Alessandra Fonseca Lucrédio e ao Rômulo Cardoso por todo o auxílio técnico, pela paciência, suporte prestado em análises, e apoio em discussões e dúvidas que surgiram. A todos os membros da banca examinadora, desde a etapa de Acompanhamento de Tese até a Defesa de Tese, pela disponibilidade de contribuir com este trabalho.

Ao CNPq, CAPES e FAPESP pelo suporte financeiro e ao Departamento de Engenharia Química (DEQ/UFSCar), pela estrutura disponibilizada. Agradeço, em especial ao apoio financeiro no desenvolvimento da pesquisa da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), da Financiadora de Estudos e Projetos (FINEP) e do Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovação (MCTI), por meio do Programa de Recursos Humanos da ANP para o setor de Biocombustíveis (PRH-ANP/MCTI).

RESUMO

A hidrogenação de CO₂ a produtos de interesse comercial, como álcoois, atrelada ao uso de energia renovável, pode frear emissões indiscriminadas desse gás e reduzir a dependência de recursos fósseis. Devido ao seu bom desempenho, catalisadores de cobre têm sido extensivamente investigados para hidrogenação de CO₂. No entanto, essa reação apresenta desafios quanto à seletividade aos produtos, estabilidade do catalisador e uso de correagente de fonte não-fóssil. Logo, as MOFs podem ser usadas como suporte para catalisadores de Cu e têm potencial para preencher algumas dessas lacunas, uma vez que podem gerar interfaces que permitam proteger sítios ativos, evitando desativação bem como estabilizar intermediários na reação, elevando a seletividade de produtos de interesse. Ademais, o uso da água como correagente na reação de hidrogenação de CO₂ permite usar uma fonte limpa de hidrogênio. Baseado nisso, esse trabalho visa a síntese da Cu/Uio-67 para a aplicação na hidrogenação de CO₂, usando vapor d'água e H₂ como correagentes. Foram avaliados impacto de precursores e carga de cobre, influência do centro metálico, adição de promotor e método de síntese desses materiais em reações entre CO₂ e H₂ visando sempre o melhor desempenho catalítico em relação à produção de etanol, em pressão atmosférica. Em um segundo momento, reações entre CO₂ e vapor d'água foram realizadas buscando otimizar parâmetros reacionais e identificar a influência de espécies oxidadas na formação de álcoois. Usando DRX, MEV, MET, FTIR-ATR, ATG, fisissorção de N₂, DTP-CO₂ e RTP-H₂ foi possível estudar, respectivamente, a estrutura cristalina, morfologia, bandas características desses materiais, estabilidade térmica, propriedades texturais, basicidade e o perfil de redutibilidade dos materiais. A partir da hidrogenação de CO₂ usando vapor d'água ou H₂ foi possível verificar a formação de álcoois em todos os catalisadores investigados. A partir dos estudos realizados foi possível concluir que os catalisadores com centro metálico de Zr e adição de potássio apresentaram melhor desempenho, em especial K-Cu/Uio-67, que atingiu uma produtividade de 102 $\mu\text{mol}_{\text{EtOH}} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}_{\text{Cu}}^{-1}$, um acréscimo de 32% em relação ao catalisador não-promovido. Esse comportamento pode estar associado ao aumento de sítios básicos capazes de melhorar a estabilização de CO₂ na superfície do catalisador. O uso da água possibilitou o aumento da produtividade de metanol em baixas temperaturas e a partir da variação da temperatura de ativação, houve um contínuo aumento da produtividade de etanol atingindo 18,2 $\mu\text{mol}_{\text{EtOH}} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}_{\text{Cu}}^{-1}$ em $T_{\text{ativação}}=260^{\circ}\text{C}$, com $T_{\text{reação}}=180^{\circ}\text{C}$ e razão molar H₂O/CO₂=1, permitindo ter indícios de influência positiva de espécies oxidadas, como Cu⁺, na formação de álcoois.

Palavras-Chave: Hidrogenação do CO₂ para etanol, Uio-67, vapor d'água como correagente

ABSTRACT

The hydrogenation of CO₂ to commercially relevant products such as alcohol, coupled with the use of renewable energy, can curb indiscriminate emissions of this gas, and reduce dependence on fossil resources. Due to their excellent performance, copper catalysts have been extensively investigated for CO₂ hydrogenation. However, this reaction presents challenges regarding product selectivity, catalyst stability, and the use of non-fossil co-reactants. Thus, MOFs can be used as supports for Cu catalysts and have the potential to address some of these gaps, as they can generate interfaces that protect active sites, preventing deactivation and stabilizing intermediates in the reaction, thereby enhancing the selectivity of desired products. Moreover, using water as a co-reactant in the CO₂ hydrogenation reaction allows for the use of a clean hydrogen source. Based on this, this work aims to synthesize Cu UiO-67 for application in CO₂ hydrogenation, using water steam and H₂ as co-reactants. The impact of precursors and copper loading, the influence of the metal center, the addition of promoters, and the synthesis method of these materials were evaluated in reactions between CO₂ and H₂, always aiming for the best catalytic performance concerning ethanol production at atmospheric pressure. In a second stage, reactions between CO₂ and water steam were conducted to optimize reaction parameters and identify the influence of oxidized species on alcohol formation. Through XRD, SEM, TEM, FTIR-ATR, TGA, N₂ physisorption, TPD-CO₂ and H₂-TPR, it was possible to study, respectively, the crystalline structure, morphology, characteristic bands of these materials, thermal stability, textural properties, basicity, and reducibility profile of the materials. From the hydrogenation of CO₂ using water vapor or H₂, the formation of alcohols was observed in all investigated catalysts. Based on the studies conducted, it was possible to conclude that catalysts with a Zr metal center and potassium addition showed better performance, especially K-Cu/UiO-67, which achieved a productivity of 102 $\mu\text{mol}_{\text{EtOH}}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}_{\text{Cu}}^{-1}$, a 32% increase compared to the unpromoted catalyst. This behavior may be associated with the increase in basic sites capable of improving CO₂ stabilization on the catalyst surface. The use of water enabled an increase in methanol productivity at low temperatures, and with the variation of the activation temperature, there was a continuous increase in ethanol productivity reaching 18.2 $\mu\text{mol}_{\text{EtOH}}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}_{\text{Cu}}^{-1}$ at $T_{\text{activation}}=260^{\circ}\text{C}$, with $T_{\text{reaction}}=180^{\circ}\text{C}$ and a H₂O/CO₂ molar ratio of 1, indicating a positive influence of oxidized species such as Cu⁺ in alcohol formation.

Keywords: CO₂ Hydrogenation to ethanol, UiO-67, water steam as co-agent

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Monitoramento da concentração atmosférica do CO ₂	2
Figura 2: Perturbação do ciclo global do carbono causada por atividades antropogênicas, média anual global para a década 2011-2021 (GtCO ₂ /ano).	5
Figura 3: Emissão global anual de CO ₂ provenientes de fontes fósseis desde a década de 90. 6	
Figura 4: Alguns exemplos de conversão do CO ₂ em diferentes produtos químicos.	8
Figura 5: Demanda global do uso de metanol em 2015.	10
Figura 6: Efeito da temperatura e pressão na conversão de CO ₂ e seletividade do metanol (a) e (b) e etanol (c) e (d). As linhas tracejadas representam o modelo previsto pela termodinâmica da fase gasosa.	16
Figura 7: Esquema das rotas mais comuns para hidrogenação de CO ₂ a CH ₃ OH pelas vias RWGS + CO-Hidro e Formiato. *(X) indica espécies adsorvidas.	18
Figura 8: Concentração do metanol em função de θ_{Zn} pós-reação (a); Modelagem de θ_{Zn} em nanopartículas de Cu e do TOF _{relativo} do metanol sobre o catalisador de Cu/ZnO/Al ₂ O ₃ em função dos tamanhos de partículas de ZnO e Cu (b) e (c).	19
Figura 9: Diagrama de energia potencial da reação de hidrogenação de CO ₂ a metanol sobre catalisadores de ZnCu (211) (a) e ZnO/Cu (111) (b) via rotas de RWGS + CO-hidro e formiato. Ts, estado de transição (<i>state transition</i>), Cu em marrom, Zn em azul, O em vermelho, H em branco e C em cinza.	21
Figura 10: Efeito das mudanças da estrutura do catalisador de Cu/Zn/Al ₂ O ₃ , em diferentes estágios da reação, na produção do metanol.	23
Figura 11: Esquema de possíveis rotas para o mecanismo da formação de etanol a partir da hidrogenação de CO ₂	24
Figura 12: Efeitos das condições de reação sobre Pt/Co ₃ O ₄ em H ₂ O/DMI, 8,0 MPa e H ₂ /CO ₂ =3/1: T (°C), 20 mg de cat. e 15 h (a); cat. (mg), a 200 °C e 15 h (b); t (h) de reação, 20 mg de cat. e 200 °C (c), solvente (mL), 20 mg de cat. e 15 h (d).	25
Figura 13: Representação da (a) estrutura de uma MOF, consistindo em clusters metálicos e ligantes orgânicos e da (b) cavidade formada em sua estrutura.	27
Figura 14: Publicações de artigos científicos sobre MOFs e Zr-MOFs (a) e MOFs aplicadas à hidrogenação do CO ₂ para produção de álcoois superiores.	28
Figura 15: Linha do tempo do desenvolvimento de algumas das principais estruturas de MOFs conhecidas.	30

Figura 16: Representações de SBUs e ligantes orgânicos comumente relatados nas sínteses das MOFs. Código das cores: preto, C; vermelho, O; verde, N; amarelo, S; lilás, P; verde claro, Cl; poliedro azul, íons metálicos. AIPA, tris(4-(1H-imidazol-1-il)fenil)amina; ADP, ácido adípico; TTFTB4-,4,4',4'',4'''-([2,2'-bis(1,3-ditiolilideno)]-4,4',5,5'-tetraail)tetrabenzoato.32

Figura 17: Conectividade entre nós de Zr_6 e moléculas de carboxilato associadas (ligantes orgânicos) em Zr-MOFs. Estruturas contendo 12, 10, 8 e 6 nós do tipo Zr_6 conectados estão representadas. Essa conectividade refere-se ao número de carboxilatos associados ao ligante coordenado a cada nó. A cores azul-petróleo, cinza, vermelho, e azul representam, respectivamente o Zr, C, O e N. Os átomos de hidrogênio são omitidos para maior clareza. .34

Figura 18: Descrição estrutural das MOFs UiO-66: (a) Cluster metálico de fórmula estrutural $[Zr_6O_4(OH)_4][C_6H_4(COO)_2]_6$; (b) Clusters de Zr interconectados por ligantes orgânicos na topologia fcu; (c) representação simplificada na forma de poliedro. C, O, H e M representam carbono, oxigênio, hidrogênio e o metal (zircônio). Já as cores rosa e azul representam, respectivamente, o ligante orgânico e o cluster metálico.35

Figura 19: Decomposição do DMF na presença de água. O aumento da quantidade de ácido fórmico no sistema pode levar ao deslocamento do equilíbrio da reação para a esquerda.36

Figura 20: Resumo das etapas de cristalização da UiO-66 usando 3 rotas distintas de síntese.37

Figura 21: Estrutura da UiO-67. Átomos de carbono, oxigênio e zircônio estão representados pelas cores cinza, vermelho e azul, respectivamente.....39

Figura 22: Cavidades octaédricas e tetraédricas que formam a estrutura da UiO-67. Átomos de carbono, oxigênio e zircônio estão representados pelas cores cinza, vermelho e azul, respectivamente.39

Figura 23: TOFs de formação do metanol e micrografias de transmissão do $Cu@UiO-66$ (a) e Cu on $UiO-66$ (b).....41

Figura 24: Esquema da preparação da $CuZn@UiO-bpy$ via redução in Situ da modificação pós-sintética e produção (a) e seletividade (b) ao metanol.....41

Figura 25: Esquema representativo de uso de nós defeituosos para depositar espécies de Cu e desempenho catalítico de materiais selecionados. O ligante ausente na estrutura UiO-66 é substituído por duas espécies $-OH/OH_2$, que são ativas para a troca iônica envolvida na deposição do Cu nos nós de Zr_6 da MOF (a); Possível reação para deposição de Cu (troca iônica) em solução aquosa (b); Taxas de produção de metanol (MeOH) (barras laranja),

seletividade de metanol (barras verdes) em catalisadores selecionados a 250 °C e 32 bar e energia de ativação (E_a , pontos rosas).....	42
Figura 26: Proposta de mecanismo de síntese de metanol e etanol a partir da hidrogenação de CO ₂ sobre catalisadores de Zr ₁₂ -bpdc-Cu. As principais geometrias otimizadas dos intermediários também são mostradas na figura. O Cu, os átomos de M (M ⁺ representa íons de metais alcalinos), C, O e H são exibidos em verde, rosa, cinza, vermelho e amarelo, respectivamente.	43
Figura 27: Síntese do metanol por meio da reação de hidrogenação de CO ₂ sobre catalisadores de Cu em diferentes suportes.	45
Figura 28: Conversão de CO ₂ e seletividade da reação de hidrogenação de CO ₂ sob pressões entre 1–8 bar e T = 170 °C. (Esquerda) UiO-67-Pt, (Meio) Pt/Al ₂ O ₃ e (Direita) Pt/SiO ₂ (cinza e azul) e Pt/C (preto). CO, CH ₄ , e CH ₃ OH são, respectivamente, quadrados, círculos e triângulos.	46
Figura 29: Esquema de algumas das etapas envolvidas na síntese da UiO-67.	54
Figura 30: Esquema das etapas envolvidas na metalação da UiO-67 com diferentes precursores de cobre.	55
Figura 31: Esquema da linha de reação usada na hidrogenação de CO ₂ , em pressão atmosférica.....	64
Figura 32: Difractogramas das MOFs sintetizadas Zr-UiO-67, Hf/Zr-UiO-67, Hf-UiO-67 e estrutura simulada.....	69
Figura 33: Imagens de microscopia de varredura com ampliações entre 4000-8500 x e distribuição de tamanho de partícula das MOFS sintetizadas. Zr- UiO-67 (a), (d) e (g); Hf/Zr-UiO-67 (b), (e) e (h); Hf- UiO-67 (c), (f) e (i).....	70
Figura 34: Termograma, sob atmosfera oxidante, das MOFs sintetizadas, normalizado pela massa inicial (a) e normalizado pelo resíduo gerado (ZrO ₂) em 800 °C (b).	71
Figura 35: Resultados da fisissorção de N ₂ . Isotermas de adsorção-dessorção (a) e distribuição de tamanho de poros (b) da UiO-67.	74
Figura 36: Relação entre volume de microporos e defeitos das MOFs sintetizadas.....	75
Figura 37: Espectros de infravermelho das MOFs sintetizadas.	76
Figura 38: Difractogramas dos catalisadores de Cu suportados na Zr-UiO-67, Cu/UiO-67, a partir do uso de diferentes precursores de cobre.	77
Figura 39: Isotermas de adsorção-dessorção de N ₂ dos catalisadores sintetizados com diferentes precursores de cobre.	78

Figura 40: Termogramas, sob atmosfera oxidante, dos catalisadores de Cu suportados na UiO-67 (Cu-UiO-67), a partir do uso de diferentes precursores de cobre.	80
Figura 41: Espectros de infravermelho dos catalisadores de Cu suportados na UiO-67 (Cu-UiO-67), a partir do uso de diferentes precursores de cobre.	81
Figura 42: RTP-H ₂ dos catalisadores sintetizados com diferentes precursores de cobre.....	82
Figura 43: Produtividade de líquidos na reação de hidrogenação de CO ₂ usando H ₂ como correagente. Influência do precursor de cobre na produtividade de álcoois e oxigenados usando razão molar H ₂ /CO ₂ =3, T _{ativação} =280 °C e T=260 °C.....	83
Figura 44: Relação entre área de cobre metálico (A _{Cu} ⁰) e conversão de CO ₂ dos catalisadores sintetizados a partir de precursores de cobre distintos.	84
Figura 45: Difratomogramas dos catalisadores com diferentes precursores após a reação de hidrogenação de CO ₂ durante 3 h e T=260 °C.	85
Figura 46: Produtividade e seletividade na reação de hidrogenação de CO ₂ usando H ₂ como correagente. Influência da carga de Cu na produtividade de compostos oxigenados usando razão molar H ₂ /CO ₂ =3, T _{ativação} =280 °C e T=260 °C.	86
Figura 47: Difratomogramas dos catalisadores sintetizados com variação da carga de cobre.....	88
Figura 48: Isotermas de adsorção-dessorção de N ₂ dos catalisadores sintetizados com variação da carga de cobre.....	89
Figura 49: Imagens de microscopia eletrônica de transmissão no modo varredura (STEM) em campo claro e campo escuro e alta resolução (HRTEM) e distribuição de tamanho de partícula do cobre dos catalisadores -10Cu/UiO-67 (a) e (g); 20Cu/UiO-67 (b) e (c); 30Cu/UiO-67 (d) e (f); 60Cu/UiO-67 (e) e (h) com ampliações entre 28.000x-160.000x para o modo STEM e 800.000x para o modo HRTEM. Esses materiais foram reduzidos em fluxo de H ₂ na temperatura de 280° C durante 1h.	91
Figura 50: Imagens de mapeamento químico dos elementos cobre (Cu), zircônio (Zr) e oxigênio (O) dos catalisadores 30Cu/UiO-67(a) e 10Cu/UiO-67 (b) a partir de microscopia eletrônica de transmissão no modo varredura (STEM-EDS) com ampliações de 40.000x e 225.000x, respectivamente. Esses materiais foram reduzidos em fluxo de H ₂ na temperatura de 280° C durante 1h.	92
Figura 51: RTP-H ₂ dos catalisadores sintetizados com variação da carga de cobre.....	93
Figura 52: Difratomogramas de raio X (a), Termogramas em atmosfera oxidante (b) e Isotermas de adsorção-dessorção de N ₂ (c) dos catalisadores sintetizados com alteração do centro metálico.	94

Figura 53: Imagens do mapeamento químico dos elementos zircônio, háfnio (Hf), oxigênio (O), carbono (C) e cobre (Cu) por microscopia eletrônica de varredura do catalisador Cu/UiO-67-Hf/Zr.....	96
Figura 54: Influência do centro metálico (Zr, Hf/Zr e Hf) na produtividade e seletividade aos produtos da reação de hidrogenação de CO ₂ , em pressão atmosférica, usando H ₂ /CO ₂ =3, T _{ativação} =260 °C e T _{reação} =230 °C, durante 3 h.....	97
Figura 55: Imagens de microscopia eletrônica de varredura em campo claro, com ampliações entre 2.000x-32.000x, dos catalisadores Cu/UiO-67-Zr (a, d ,g ,j); Cu/UiO-67-Hf (b, e ,h, k) e Cu/UiO-67-Hf/Zr (c, f, i, l) pós-ativação em fluxo de H ₂ na temperatura de 260 °C e pós-reação de hidrogenação de CO ₂	98
Figura 56: Difrátogramas de raios X (a) e termogramas em atmosfera oxidante (b) dos materiais sintetizados.....	99
Figura 57: Produtividade de líquidos na reação de hidrogenação de CO ₂ usando H ₂ como correagente. Impacto do método de síntese no desempenho catalítico de catalisadores Cu/UiO-67 aplicados na reação de hidrogenação de CO ₂ usando H ₂ /CO ₂ =3, T _{ativação} =260 °C e T _{reação} =230 °C, durante 3 h.	100
Figura 58: Imagens de microscopia eletrônica de transmissão no modo varredura (STEM) com ampliação de 110.000x e distribuição de tamanho de partícula do cobre dos catalisadores Cu/UiO-67 (a-b) e Cu/UiO-67-IP (c-d).....	101
Figura 59: Perfis de RTP-H ₂ (a) e TPD-CO ₂ (b) dos catalisadores Cu/UiO-67 e K-Cu/UiO-67.	102
Figura 60: Comparação do desempenho catalítico do material Cu/UiO-67 com outros catalisadores comumente reportados para a hidrogenação de CO ₂ usando H ₂ como correagente. Produtividade (a) e seletividade (b) de álcoois e oxigenados usando H ₂ /CO ₂ =1 e T _{ativação} =200 °C (20Cu/UiO-67).....	104
Figura 61: Influência da carga e do precursor de cobre na reação de hidrogenação de CO ₂ na produtividade de metanol e etanol usando vapor de água (H ₂ O/CO ₂ =1), e T=180 °C.	105
Figura 62: Impacto da temperatura na reação de hidrogenação de CO ₂ usando H ₂ O e H ₂ como correagentes.	107
Figura 63: Impacto da razão molar dos reagentes na reação de hidrogenação de CO ₂ usando H ₂ O e H ₂ como correagentes.	108
Figura 64: Difrátogramas de raios X dos catalisadores 20Cu/UiO-67 após as reações entre H ₂ /CO ₂ e H ₂ O/CO ₂ variando a temperatura de reação (a, b) e a razão molar dos reagentes (c, d) durante 3 h.....	109

- Figura 65:** Produtividade durante 6 h na reação de hidrogenação de CO₂ usando H₂O e H₂ como correagentes. 110
- Figura 66:** Difratomogramas dos catalisadores após a reação de 6 h com vapor d'água e H₂ (a) e termogramas da 20Cu/UiO-67 antes e após a reação de 6h com vapor d'água (b)..... 111
- Figura 67:** Imagens de microscopia de varredura com ampliações de 2500x (a); 7500x (b) e 20000x (c) da 20Cu/UiO-67 após a reação de hidrogenação de CO₂ usando vapor de água. 111
- Figura 68:** Efeito da temperatura de ativação do catalisador na produtividade de álcoois (a); Perfis de DRX da UiO-AcCu após reação de hidrogenação de CO₂ usando diferentes temperaturas de ativação e, para comparação, difratograma de uma amostra padrão de Cu₂O (linha azul) (b). 113
- Figura 69:** Imagens de microscopia eletrônica de transmissão no modo varredura (STEM) em campo claro e campo escuro e alta resolução (HRTEM) e distribuição de tamanho de partícula do cobre do catalisador 20Cu/UiO-67 após reação de hidrogenação de CO₂ com vapor d'água e temperaturas e ativação de 260 °C(a-d, g) e 220 °C (e,f,h) com ampliações entre 15.500x-87.000x para o modo STEM e 800.000x para o modo HRTEM..... 114
- Figura A-1:** Planilha de cálculo da quantidade de cobre adicionada à UiO-67 utilizando diferentes sais precursores.
- Figura A-2:** Planilha de cálculo da quantidade de cobre adicionada à UiO-67 utilizando o acetato de cobre (AcCu) como sal precursor.
- Figura B-1:** Difratomogramas da UiO-67 sintetizada com o aumento da escala de síntese.
- Figura D-1:** Figura D- 1: Cromatograma (GC-MS) de uma amostra preparada com padrões (acetaldeído, metanol e etanol, respectivamente) da reação.
- Figura D-2:** Cromatograma (GC-MS) de uma amostra dos produtos líquidos obtidos da reação de hidrogenação de CO₂ com razão molar H₂/CO₂ igual a 3, temperatura de reação de 260°C durante 3h,utilizando o catalisador 20Cu/UiO-67.
- Figura D-3:** Espectro de massas do acetaldeído (Massa molar=44 g.mol⁻¹).
- Figura D-4:** Espectro de massas do Metanol (Massa molar=32 g.mol⁻¹).
- Figura D-5:** Espectro de massas do Etanol (Massa molar=46 g.mol⁻¹).
- Figura D-6:** Cromatograma (GC-FID) de uma amostra preparada com padrões (acetaldeído, metanol e etanol, respectivamente) da reação.
- Figura D-7:** Cromatograma (GC-FID) de uma amostra da reação de hidrogenação do CO₂ e H₂O com razão molar igual a 1, T=180°C (Tativação=260 °C) e usando a 20Cu/UiO-67 como catalisador.

Figura D-8: Cromatograma (GC-FID) de uma amostra da reação de hidrogenação do CO₂ e H₂ com razão molar igual a 1, T=260°C (Tativação=200 °C) e usando a 20Cu/UiO-67 como catalisador.

Figura D-9: Curvas de calibração do metanol, etanol (a-b), acetaldeído (c), CO (d) e (e) propanol para a reação de hidrogenação do CO₂.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Principais compostos químicos derivados do etanol.	11
Tabela 2: Variação de energia livre de Gibbs, de entalpia e a constante de equilíbrio das principais reações que ocorrem durante a hidrogenação de CO ₂	13
Tabela 3: Valores energéticos das etapas elementares da reação de hidrogenação de CO ₂ catalisadores de ZnCu (211) (a) e ZnO/Cu (111).	22
Tabela 4: Desempenhos catalíticos de catalisadores aplicados na hidrogenação de CO ₂	47
Tabela 5: Nomenclatura das amostras e condições das reações realizadas.	65
Tabela 6: Estimativa do número de ligantes coordenados ao cluster M ₆ via análise termogravimétrica.	73
Tabela 7: Propriedades texturais das MOFs sintetizadas.	74
Tabela 8: Propriedades texturais dos catalisadores sintetizados, via troca iônica, com diferentes precursores de cobre.	79
Tabela 9: Propriedades texturais dos catalisadores sintetizados, via troca iônica, com diferentes cargas de cobre.	90
Tabela 10: Razão Cu/Zr (m/m) obtida por MET-EDS dos catalisadores sintetizados com diferentes % de Cu.	92
Tabela A- 1: Reagentes utilizados na síntese da UiO-67.	
Tabela A- 2: Reagentes utilizados na etapa de metalação da UiO-67.	
Tabela D-1: Coeficientes da equação $y=a.x+b$ para a calibração dos produtos obtidos na reação de hidrogenação de CO ₂ .	

LISTA DE SIGLAS

ACN – Acetonitrila

ATD – Análise térmica diferencial

ATG – Análise termogravimétrica

CCDC – *Cambridge Crystallographic Data Centre*

DMF – Dimetilformamida

DFT – *Density Functional Theory*

DRX – Difração de raios X

DUT – *Dresden University of Technology*

EtOH – Etanol

FID – *Flame ionization detector*

FTIR – Espectroscopia na Região de Infravermelho por Transformada de Fourier

GC – Cromatógrafo a gás

H₂bpdC – ligante orgânico ácido bifênil-4,4-dicarboxílico

bpy – ligante orgânico ácido bifênil-2,2-bipiridina-5,5-dicarboxílico

HKUST – *Hong Kong University of Science and Technology*

IUPAC – União Internacional de Química Pura e Aplicada

MeOH – Metanol

MEV – Microscopia eletrônica de varredura

MIL – *Matériel l'Institut Lavoisier*

MOFs – Metal Organic Frameworks

NU – *Northwestern University*

PCN – *Porous coordination network*

SBU_s – *Secondary building units*

THF – Tetraidrofurano

TOF – *Turnover frequency*

UiO – Universitet i Oslo

ZIF – *Zeolitic imidazolate framework*

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
1.1. Impactos associados à emissão de CO₂	4
1.2. Transformação do CO₂ em compostos químicos	7
1.2.1. Histórico de produção e uso do metanol	8
1.2.2. Histórico de produção e uso do etanol	10
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	13
2.1. Aspectos termodinâmicos da hidrogenação de CO₂	13
2.2. Catalisadores comumente empregados na reação de hidrogenação de CO₂ para produção de álcoois	17
2.3. Hidrogenação do CO₂ para formação de álcoois superiores (C₂₊OH)	23
2.4. Estruturas Metalorgânicas (MOFs)	26
2.5. Um breve histórico das MOFs	29
2.6. Estruturas das MOFs	31
2.7. MOFs à base de zircônio (Zr-MOFs)	33
2.8. UiO-67	38
2.9. Hf-UiO-67	39
2.10. MOFs aplicadas à hidrogenação de CO₂ para produção de álcoois	40
2.10. Hidrogenação do CO₂ com vapor de água	49
3. OBJETIVOS	52
3.1. Objetivos específicos	52
4. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	53
4.1. Síntese das MOFs do tipo UiO-67 contendo centros metálicos de Zr e/ou Hf	53
4.2. Síntese dos catalisadores Cu/UiO-67 por troca iônica	54
4.6. Caracterização dos materiais	57
4.7. Reações catalíticas de hidrogenação de CO₂	63
4.8. Reações catalíticas de hidrogenação de CO₂ usando água como correagente	66
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	68
5.1. Caracterização das MOFs sintetizadas	68
5.2. Impacto do precursor de cobre na estrutura e desempenho dos catalisadores aplicados na hidrogenação de CO₂	76
5.3. Impacto da carga de cobre na estrutura e desempenho dos catalisadores AcCu/UiO-67 aplicados na hidrogenação de CO₂	86

5.4. Impacto de centro metálico M (Zr,Hf ou Hf/Zr) no desempenho catalítico de Cu/UiO-67-M aplicado na hidrogenação do CO₂	94
5.5. Efeito do método de síntese do catalisador Cu/UiO-67 e adição do potássio como promotor	98
5.6. Comparação do desempenho catalítico do material Cu/UiO-67 com os catalisadores mais comumente reportados para a reação de hidrogenação do CO₂ à álcoois	103
5.7. Reações catalíticas de hidrogenação de CO₂ com H₂O	104
6. CONCLUSÕES	115
7. PERSPECTIVAS FUTURAS	117
8. REFERÊNCIAS	118
APÊNDICE A	133
APÊNDICE B	135
APÊNDICE C	136
APÊNDICE D	138
APÊNDICE E	144

1. INTRODUÇÃO

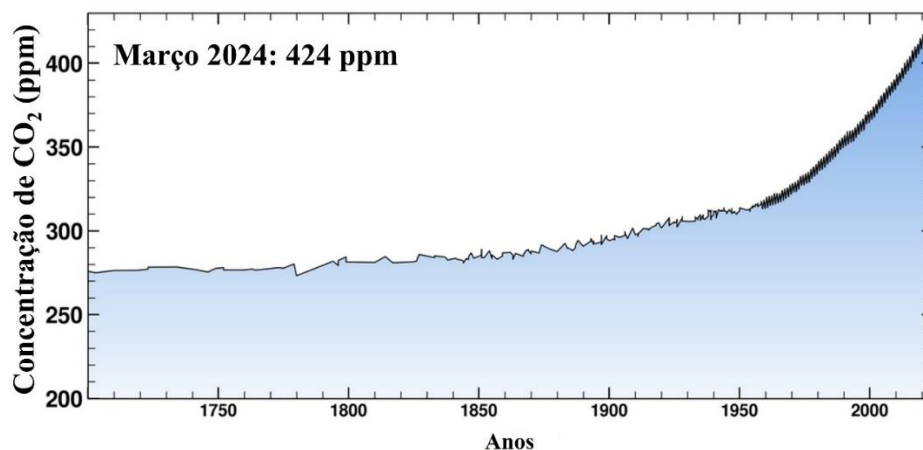
A transição energética tem sido tratada como prioridade em diversos setores da economia, especialmente indústria e transportes, que são alguns dos setores que mais consomem energia. A mudança de diretrizes está relacionada com a alteração do portfólio fóssil, já estabelecido e bem consolidado na indústria e economia, e leva em consideração alterações climáticas já existentes e previsões acerca das emissões de carbono. Entretanto, embora os esforços estejam voltados para a redução no consumo de combustíveis fósseis, qualquer alteração proposta na matriz energética global deve se mostrar viável do ponto de vista ecológico e econômico. Além disso, vale ressaltar que o desenvolvimento de novas tecnologias não significa imediata desativação de toda a matriz fóssil atualmente existente, mas, em uma primeira etapa, a descarbonização gradual em diversos setores, seja por meio de medidas públicas ou privadas.

A queima indiscriminada de combustíveis fósseis gera gases poluidores que, por sua vez, são responsáveis pelo fenômeno de aquecimento global no planeta resultando no aumento da acidificação dos oceanos, aumento da temperatura global, aumento do nível do mar, além de eventos climáticos extremos (XU et al., 2020). O dióxido de carbono (CO_2) compõe mais de 70% dos gases do efeito estufa e é um dos principais responsáveis por esse fenômeno (ZENG et al., 2021). Embora o CO_2 desempenhe um papel inicialmente benéfico, sua concentração na atmosfera, que é parcialmente reutilizada no ciclo do carbono, via fotossíntese das plantas, tem crescido de forma desenfreada. Segundo o *National Oceanic and Atmospheric Administration* (NOAA), recentemente, a média semanal de concentração de CO_2 na atmosfera, que já havia superado os 423 ppm em 2023, atingiu 424 ppm, no início de março de 2024, um aumento de mais de 20% nos últimos 40 anos (NOAA, 2024).

A Figura 1 apresenta a curva de monitoramento anual do CO_2 desde 1700, determinada a partir do ar aprisionado em blocos de gelo na Antártica, passando por 1958, quando suas medições na atmosfera tiveram início, até março de 2024. Desde a revolução industrial, houve um aumento de mais de 40% das emissões de CO_2 até 2011. E, pelos padrões atuais, seria esperado que essa concentração pudesse atingir cerca de 590 ppm até o final do século XXI, causando uma alteração na temperatura do planeta de até 4 °C (GARBA et al., 2021; LI et al., 2018). Na tentativa de redução dessas emissões, foi formalizado o Acordo de Paris, durante a Conferência das Nações Unidas sobre as Mudanças Climáticas (COP 21), onde vários países concordaram e se comprometeram em reduzir suas emissões até

2050, no intuito de manter a temperatura média da Terra abaixo de 2 °C acima dos níveis pré-industriais.

Figura 1: Monitoramento da concentração atmosférica do CO₂.



Fonte: Adaptado de Keeling (2024).

Recentemente, o *The Intergovernmental Panel on Climate Change* (IPCC) calculou que os custos necessários para a mitigação de CO₂ com a tecnologia atual (2015-2100) podem ser 138% maiores, caso não seja considerada a implementação e o desenvolvimento de centros de captura e utilização desse gás (*Carbon Capture and Utilization*, CCUs), indicando a necessidade de investimento em novas frentes de redução de suas emissões (JIANG et al., 2020). Segundo Li et al. (2018), o CO₂ poderia ser mitigado, principalmente, por três diferentes rotas: a partir do controle de suas emissões na atmosfera, sua captura e armazenamento e sua captura e utilização, com possibilidade de transformação química em produtos de valor agregado.

Idealmente, a melhor estratégia para a mitigação das emissões de CO₂ é a utilização de combustíveis mais limpos com teor de carbono menor ou mesmo zero. A tecnologia do hidrogênio (H₂) pode ser uma solução definitiva, no entanto, ainda não está totalmente desenvolvida. Consequentemente, as projeções de curto e longo prazo para a demanda global de energia ainda apontam para os combustíveis fósseis (LIN et al., 2016). A captura e o armazenamento de CO₂ têm sido bastante explorados nos últimos anos por se tratar de opções menos complexas (ANWAR et al., 2018; LIN et al., 2016). Eles permitem a redução das concentrações em um curto espaço de tempo, porém, com a continuidade do armazenamento, o risco de vazamento se torna eminente (DIMITRIOU et al., 2015). Esse risco pode ser

eliminado a partir do uso do CO₂ como fonte alternativa de carbono para a produção de compostos químicos de valor agregado.

Dessa forma, o CO₂ obtido por captura não só pode ser usado como fonte de carbono, mas também pode evitar o problema de vazamento causado pelo seu armazenamento a longo prazo. Assim, a integração da captura e armazenamento do CO₂ com a sua utilização como uma fonte de carbono não tradicional e transformação em produtos de alto valor agregado, formando as CCUs, tem sido alvo de atenção do meio científico. As CCUs possuem enorme potencial para a mitigação desse gás no meio ambiente, uma vez que, a longo prazo, podem reduzir a dependência de recursos fósseis (ÁLVAREZ et al., 2017; JIANG et al., 2020; PODROJKOVÁ et al., 2020).

Historicamente, os recursos fósseis foram produzidos por meio da hidrogenação de carbono durante a fotossíntese. Assim, a hidrogenação de CO₂ é possivelmente a melhor maneira de regenerar hidrocarbonetos queimados (YE et al., 2019). Como a molécula do CO₂ é química e termodinamicamente estável, utiliza-se o H₂ como correagente, para que haja um menor gasto energético na sua transformação em produtos de interesse industrial, fazendo com que a hidrogenação seja uma forma promissora de converter o CO₂ em produtos de interesse. Neste sentido, a hidrogenação catalítica de CO₂ é uma das principais abordagens para a produção de álcoois, éter dimetílico, e hidrocarbonetos (olefinas, hidrocarbonetos líquidos e aromáticos) (LI et al., 2018). Contudo, a necessidade de uma fonte de hidrogênio sustentável e a ocorrência de reações paralelas, são dois dos principais desafios a serem superados.

No que se refere à produção limpa de H₂, progressos importantes foram alcançados, empregando-se sistemas eletrocatalíticos movidos por energia solar ou eólica ou outra energia renovável, além de sistemas fotocatalíticos ou fotoquímicos (LI et al., 2018; MAZLOOMI; SULAIMAN; MOAYEDI, 2012). Apesar de tais esforços, a comercialização e utilização de hidrogênio verde (produzido com emissão zero de gases do efeito estufa, a partir de fontes limpas e renováveis, como a eletrólise) ainda não é viável economicamente devido ao seu alto custo de produção (TARKOWSKI; ULIASZ-MISIAK, 2022). Atualmente, o custo do hidrogênio verde varia entre US\$ 6-8/kg, enquanto o hidrogênio cinza (produzido a partir da reforma a vapor) custa US\$ 1,2/kg (ROY; CHEREVOTAN; PETER, 2018; SG H2 ENERGY GLOBAL, 2023). Há perspectivas para que o preço do hidrogênio verde, impulsionado por políticas de incentivo à minimização de emissão de fósseis e modernização de plantas industriais, seja reduzido até 2050 (TARKOWSKI; ULIASZ-MISIAK, 2022). Porém, até lá, faz-se necessário abordar novas perspectivas em relação à fonte de hidrogênio utilizada.

A produção de metanol (CH_3OH) via hidrogenação catalítica de CO_2 vem sendo bastante explorada, e os catalisadores heterogêneos têm sido preferidos para essa reação devido, principalmente, à sua melhor estabilidade, facilidade na separação, manuseio e reaproveitamento após regeneração. Além disso, eles possibilitam também a operação de reatores em fluxo contínuo e refletem em menores custos para produção em larga escala (CENTI; PERATHONER, 2009). Industrialmente, o metanol é produzido a partir do gás de síntese, que é uma mistura de CO e H_2 , com pequenas frações de CO_2 e H_2O , obtido por reações de reforma do gás natural, que tem origem fóssil, empregando catalisadores do tipo $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Porém, na reação de hidrogenação de CO_2 , a seletividade e atividade desse catalisador são baixas em temperaturas em que a produção do metanol seria mais termodinamicamente favorável, além da baixa estabilidade, devido à sinterização dos sítios metálicos (JIANG et al., 2020).

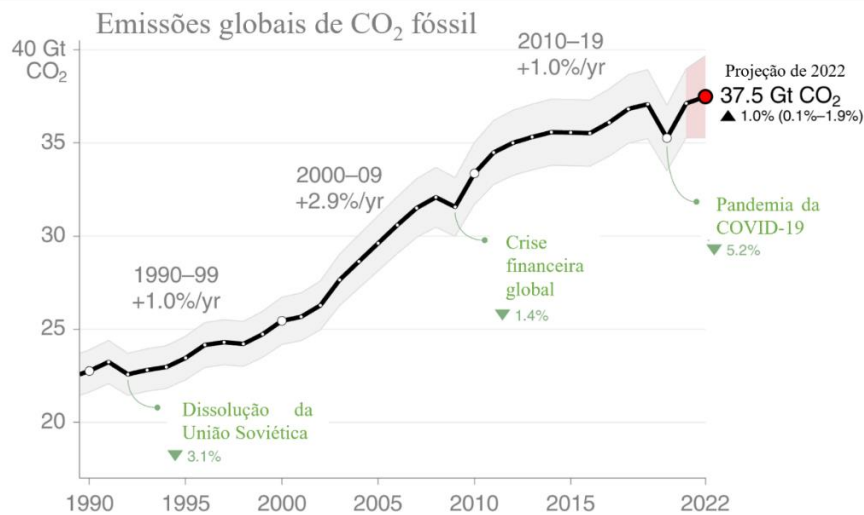
Em comparação aos produtos C1 (CO , CH_4 e CH_3OH), os álcoois superiores (C_{2+}OH), especialmente o etanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), produzido industrialmente a partir de fermentação biológica, são amplamente aplicados como combustíveis de motor de alta densidade energética e aditivos de combustível. No entanto, a limitação termodinâmica para a sua formação, além da natureza das várias etapas reacionais, ainda fazem a transformação de CO_2 em $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ser bem mais desafiadora do que a transformação de CO_2 em CH_3OH (YANG et al., 2019).

1.1. Impactos associados à emissão de CO_2

Existem duas principais fontes de CO_2 que incluem as fontes naturais e as emissões antropogênicas. As emissões antropogênicas abrangem emissões fósseis e emissões resultantes de alterações causadas pelo uso da terra, como o desmatamento. Para se ter uma ideia, enquanto vulcões emitem de 0,2 a 0,3 bilhões de toneladas por ano de CO_2 , a atividade humana ultrapassa 30 bilhões de toneladas no mesmo período. Cerca de 30% desse CO_2 é absorvido e acondicionado nos corpos d'água na forma de ácido carbônico, bicarbonatos e carbonatos. A maior parte encontra-se na atmosfera, participando do ciclo do carbono, porém com ciclo mais lento do que no ambiente marinho. Apesar da capacidade autorregulatória, a velocidade de adição de CO_2 na atmosfera acontece a uma taxa muito superior à sua retirada, gerando acúmulo. A participação no ciclo do carbono faz com que pequenas variações do CO_2 sejam observadas ao longo das estações do ano, atingindo níveis máximos durante o outono e

crescimento dessas emissões, muito por conta da queda do uso do carvão e o início da substituição de combustíveis fósseis por fontes energéticas menos poluidoras, causada também pela crescente preocupação com as emissões desse tipo de combustível (CALVIN et al., 2023; GLOBAL CARBON PROJECT, 2022).

Figura 3: Emissão global anual de CO₂ provenientes de fontes fósseis desde a década de 90.



Fonte: Adaptado de Global Carbon Project, (2022).

O CO₂ é um gás do efeito estufa que absorve e emite radiação infravermelha, sendo vital para o controle da temperatura terrestre. Ele e outros gases emitidos a partir da indústria e agricultura aprisionam calor na atmosfera, e suas emissões descontroladas têm ocasionado um aumento na temperatura média terrestre (GLOBAL CARBON PROJECT, 2022). De acordo com o IPCC (*The Intergovernmental Panel on Climate Change*), o CO₂ recebe mais atenção que os outros gases do efeito estufa (CH₄, N₂O e halocarbonetos) por ter maior contribuição para o aquecimento global do que todos os outros gases combinados, além de possuir tempo de permanência na atmosfera mais longo. De todo o CO₂ emitido, 40% ainda restará na Terra em 100 anos, 20% após 1000 anos e 10% após 10000 anos. Esta longa vida atmosférica faz com que uma boa parcela desse gás emitido seja considerada praticamente irreversível sob uma perspectiva humana de tempo, a não ser que a remoção direta de CO₂ seja implementada (CALVIN et al., 2023).

As concentrações atmosféricas de CO₂ aumentaram 40% entre 1750 e 2011, segundo dados do NOAA (NOAA, 2024). Em 2013, ultrapassaram 400 ppm pela primeira vez na história humana, tendo chegado, recentemente, à marca de 420 ppm. Esse aumento

significativo das concentrações representou um acréscimo de 0,85 °C na temperatura média da Terra. Metade das emissões relacionadas à atividade humana ocorreu nos últimos 40 anos. Sob cenários conservadores, até 2100, prevê-se que os níveis de CO₂ atmosférico permanecerão abaixo de 450-550 ppm com um aumento da temperatura global média de até 1,5 °C e um aumento do nível médio global do mar entre 0,26 m e 0,77 m (PODROJKOVÁ et al., 2020; WUEBBLES; FAHEY; HIBBARD, 2017). Por outro lado, um relatório recente do PNUMA (Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente) estimou que, se nenhuma ação em escala global for realizada contra as mudanças climáticas, as temperaturas podem aumentar em mais de 2 °C até 2050 e mais de 4 °C até 2100. Para evitar esse resultado, cientistas indicam que as emissões globais de gases com efeito de estufa precisam ser reduzidas em pelo menos 50% até 2050 em comparação com a década de 1990 (LI et al., 2018). Portanto, é imperativo diminuir as emissões de CO₂. Dessa forma, o desenvolvimento de tecnologias ou métodos eficientes para empregar esse gás como um bloco de construção primário para a produção de compostos químicos ou materiais com alto valor agregado é uma abordagem muito atraente não apenas do ponto de vista ambiental, mas também econômico.

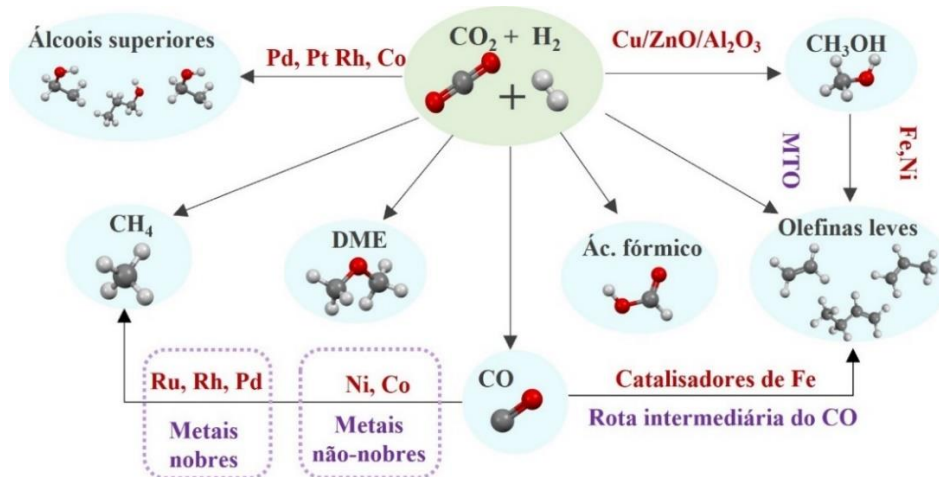
1.2. Transformação do CO₂ em compostos químicos

Rotas possíveis para a transformação de CO₂ em produtos químicos úteis incluem a eletrocatalise, a fotocatalise e a termocatalise (ZHANG et al., 2021). A redução eletrocatalítica de CO₂ é promovida por transferência de elétrons e ocorre em meio líquido, empregando-se eletrocatalisadores adequados. Embora a forma de energia seja limpa e renovável, ela possui alguns desafios tecnológicos a serem superados, como alto custo, baixa eficiência e degradação rápida da atividade eletrocatalítica (ZHANG et al., 2018). A ativação fotocatalítica de CO₂ (ou fotossíntese artificial), por sua vez, mimetiza as condições da fotossíntese que ocorre nas plantas. Ela ocorre sob irradiação da luz, por meio dos pares elétron-buraco gerados na superfície do material semicondutor, mediante a absorção de fótons com energia maior do que o *band gap* proibido. Após a absorção de fótons, os pares elétron-buraco fotoexcitados se separam e migram para os sítios ativos na superfície do semicondutor. Neste processo, é necessário impedir que haja o processo chamado de recombinação, onde um elétron da banda de condução perde energia e reocupa o estado de energia de um buraco de elétron na banda de valência. Este é o principal fator que limita a eficiência da redução fotocatalítica de CO₂. Depois disso, reações de oxidação e redução ocorrem na superfície do semicondutor (LIU et al., 2019). Ambos os processos detêm grande potencial; no entanto, as

metodologias atuais ainda não são capazes de serem replicadas em larga escala para aplicação industrial.

Já a transformação termocatalítica de CO_2 traz mais viabilidade para aplicação industrial no momento, devido à eficiência e bom controle dos produtos alvo, sendo capaz de promover resultados em larga escala de forma satisfatória (seja por processos contínuos ou batelada) (ZHANG et al., 2021). Na literatura, é possível encontrar uma série de pesquisas que aplicam o método termocatalítico na hidrogenação de CO_2 para a formação de vários compostos químicos, a depender do tipo de catalisador, rota ou mesmo dos parâmetros da reação. A Figura 4 apresenta alguns desses produtos, como, por exemplo, o monóxido de carbono (CO) (POROSOFF et al., 2017), o metano (CH_4) (MELO et al., 2016), hidrocarbonetos (WEI et al., 2017), álcoois (CHEN; CHOI; THOMPSON, 2016; KULD et al., 2016), ácido fórmico (HCO_2H) (YE; JOHNSON, 2015) e dimetil éter (CH_3OCH_3) (BONURA et al., 2014). No que diz respeito aos álcoois, são moléculas plataforma importantes devido à sua ampla gama de aplicações. O CH_3OH e $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, por exemplo, são transportadores de energia e blocos de construção para a síntese de *commodities* e uma série de produtos de alto valor agregado.

Figura 4: Alguns exemplos de conversão do CO_2 em diferentes produtos químicos.



Fonte: Adaptado de Li et al. (2018).

1.2.1. Histórico de produção e uso do metanol

O metanol foi gerado pela primeira vez como um subproduto da fabricação de carvão vegetal por destilação destrutiva da madeira e, assim, foi chamado de álcool de madeira. No

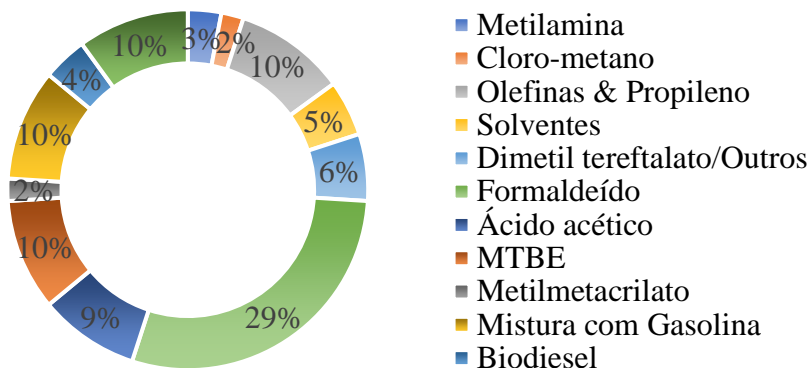
século XIX, ele foi usado para fins de iluminação, cozinha e aquecimento, mas, posteriormente, foi substituído por combustíveis mais baratos, especialmente a querosene. Até a década de 1920, a madeira era a única fonte de metanol, que passou a ser necessário em quantidades crescentes na indústria química em desenvolvimento. Foi quando se iniciou a produção de metanol a partir do gás de síntese, uma mistura de CO e H₂, com pequenas quantidades de CO₂ e H₂O. O processo em escala industrial foi introduzido pela BASF, na Alemanha. Enquanto o carvão foi inicialmente usado como fonte para o gás de síntese, o gás natural tornou-se a matéria-prima preferida após a Segunda Guerra Mundial. Ele oferece um maior conteúdo de hidrogênio, menor consumo de energia e contém menos impurezas prejudiciais, como enxofre, nitrogênio, compostos halogenados e metais pesados (OLAH; GOEPPERT; PRAKASH, 2009).

A primeira tecnologia, comercializada pela BASF em 1923, era baseada em um catalisador de ZnO-Cr₂O₃, capaz de hidrogenar CO em metanol em pressões de 240-300 bar e temperatura de 350-400 °C. Este catalisador também produzia metano e outros hidrocarbonetos leves, em menores teores. Com os avanços científicos alcançados na década de 1960, produziu-se gás de síntese sem enxofre, sendo possível utilizar catalisadores mais ativos em lugar de ZnO-Cr₂O₃, como o de Cu/ZnO. Graças à sua alta atividade, este catalisador pode operar a pressões e temperaturas muito mais baixas, ou seja, 60-80 bar e 250-280 °C, o que tornou o processo mais eficiente (BASF, 1923; OLAH; GOEPPERT; PRAKASH, 2009).

Atualmente, o metanol é uma das *commodities* mais importantes do planeta, sendo essencial como uma espécie de intermediário para dezenas de produtos. A Figura 5 apresenta alguns desses compostos que dependem do metanol para serem sintetizados. Por exemplo, o formaldeído é usado na fabricação de diferentes resinas, o metilmetacrilato é essencial para a produção de polímeros, o tereftalato de dimetila é importante para a produção de plásticos recicláveis como o PET, o clorometano pode ser utilizado como intermediário na produção do silicone, o ácido acético pode ser empregado como solvente ou ainda na indústria alimentícia. Ou seja, todos esses produtos estão presentes no nosso dia a dia, principalmente na forma de plásticos, tintas, cosméticos, solventes ou mesmo combustíveis, evidenciando a importância do metanol como produto primário para a indústria. De acordo com um relatório do IHS Chemical (2016), a demanda global de metanol atingiu 91 bilhões de litros em 2015, impulsionada em grande parte por aplicações emergentes de energia para o metanol, que agora respondem por 40% do consumo de metanol. A cada dia, cerca de 254 milhões de litros

de metanol são usados como matéria-prima química ou como combustível de transporte (ÁLVAREZ et al., 2017; IHS CHEMICAL, 2016; OLAH; GOEPPERT; PRAKASH, 2009).

Figura 5: Demanda global do uso de metanol em 2015.



Fonte: Adaptado de IHS CHEMICAL (2016).

1.2.2. Histórico de produção e uso do etanol

O primeiro uso relatado do etanol foi como combustível para alimentar um motor em 1826 e, assim como o metanol, esse álcool foi extensamente usado como combustível de iluminação na década de 1850, tendo seu consumo reduzido quando foi taxado como bebida alcoólica, se tornando mais caro (ANTUNES; CHANDEL; TERÁN-HILARES, 2019). Esse imposto foi posteriormente revogado e o etanol passou a ser usado como combustível para o Modelo T, de Henry Ford, em 1908, porém ainda sem grandes atenções. Foi após o início da Segunda Guerra Mundial que o etanol passou a ser relevante no mercado devido à alta demanda de combustíveis. A indústria de etanol foi impulsionada na década de 1970, a partir das primeiras preocupações ambientais e quando os combustíveis fósseis se tornaram mais caros devido à primeira crise do petróleo. O milho, nos Estados Unidos, e a cana-de-açúcar, no Brasil, tornaram-se as matérias-primas predominantes para a produção de etanol devido às suas abundâncias e facilidade de transformação em álcool. Subsídios federais e estaduais para o etanol ajudaram a manter o combustível em produção e resultaram no decréscimo dos preços, que passou a competir com o petróleo bruto e a gasolina no início dos anos 1980 (ANTUNES; CHANDEL; TERÁN-HILARES, 2019; NDSU, 2022). A Tabela 1 apresenta alguns dos compostos químicos que são derivados do etanol.

Tabela 1: Principais compostos químicos derivados do etanol.

Produto	Reação	$\Delta H^0_{\text{reação}}$ (kJ/mol)	Consumo (Mt/ano ^a)	Produção/ Produção _{EIOH} ^b (%)
Combustível destilado	$5\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{C}_{10}\text{H}_{22} + 5\text{H}_2\text{O}$	-350	4540	8500
Etileno	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O}$	43	146	278
BTX	$3,6\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightleftharpoons \text{C}_{7,2}\text{H}_{8,7} + 3,6\text{H}_2\text{O} + 3\text{H}_2$	3	120	240
Propeno	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{CO} + 2\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{C}_3\text{H}_6 + 2\text{H}_2\text{O}$	-165	96	122
Hidrogênio	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 6\text{H}_2 + 2\text{CO}_2$	366	85	375
Mistura de butenos	$2\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2)\text{CH}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$	-38	43	81
Etilenoglicol	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 1/2\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{HOCH}_2\text{-CH}_2\text{OH}$	-184	25	32
Isobuteno	$2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightleftharpoons \text{C}_4\text{H}_8 + 2\text{H}_2\text{O}$	-38	14	27
Acetona	$2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COCH}_3 + \text{CO}_2 + 4\text{H}_2$	235	6,4	12
Óxido de etileno	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 1/2\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_2\text{OCH}_2 + \text{H}_2\text{O}$	-62	26	32
Ácido acético	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O}$	-443	14	12

^a(2015-2019); ^b(produção global do produto/produção de etanol). Fonte: Adaptado de Dagle et al. (2020).

O etanol sustentável está disponível hoje em grandes quantidades e pode ser convertido em uma série de produtos que complementam os mercados de petroquímicos e *commodities*. A produção global de etanol por fermentação foi de quase 110 000 000 milhões de m³/ano em 2018. A fermentação dos açúcares que compõem a sacarose é a rota mais utilizada industrialmente para a produção de grandes quantidades de etanol, porém com cenários altamente sensíveis aos preços (DAGLE et al., 2020). Neste contexto, a hidrogenação do CO₂ a etanol é interessante, tanto pela instabilidade de preços do etanol

oriundo da rota fermentativa, quanto pela possibilidade de complementar a sua produção atual.

Em relação ao metanol, o etanol é menos tóxico, mais fácil de armazenar e transportar e apresenta uma maior densidade energética. Além disso, os álcoois superiores são carreadores de hidrogênio e combustíveis, precursores de importantes produtos químicos de plataforma, como olefinas, e reagentes na preparação de plásticos e detergentes. A reatividade do grupo hidroxila no etanol permite sua rápida conversão em produtos e intermediários industrialmente significativos por meio de desidratação, desidrogenação, condensação, esterificação e/ou reações de oxidação (DAGLE et al., 2020).

Na busca por suportes capazes de proteger o sítio ativo na reação de hidrogenação de CO_2 para a produção de álcoois, há demandas crescentes por materiais com estruturas de dimensões nanométricas, que possibilitem o controle das propriedades dos sítios ativos. Estruturas metalorgânicas (MOFs), por sua vez, são uma classe de materiais nanoporosos cristalinos que apresentam adaptabilidade por meio de grandes áreas de superfície acessíveis, possibilidade de funcionalização de seus poros, por meio da adição de grupos funcionais, gerando novas características ao material, além da capacidade de possuírem um centro metálico, que age simultaneamente como componente de construção estrutural (nó) e como sítio ativo catalítico, denominados sítios de metal abertos, que favorecem a adsorção de gases (CORMA; GARCÍA; LLABRÉS I XAMENA, 2010; FREM et al., 2018). Suas aplicações incluem uma série de possibilidades, podendo ser usadas na adsorção de CO_2 (YANG et al., 2012), armazenamento de gases (GAO et al., 2016), produção de semicondutores (SILVA; CORMA; GARCIA, 2010), adsorção/separação de hidrocarbonetos (NIJEM et al., 2012) e liberação controlada de fármacos (ROTH et al., 2018). Por último, a forte interação entre o sítio metálico e a MOF pode melhorar efetivamente o desempenho catalítico desses materiais.

Nesse sentido, esse trabalho se propõe a empregar estratégias que podem contribuir para a solução de dois diferentes entraves associados à reação de hidrogenação de CO_2 . A primeira estratégia envolve o desenvolvimento de catalisadores menos suscetíveis à desativação do sítio ativo, a partir da utilização de MOFs do tipo UiO-67 como suporte. A segunda estratégia é o uso de água como uma fonte alternativa de hidrogênio para a reação. Dessa forma, foi investigada a obtenção de álcoois, principalmente o etanol, via hidrogenação de CO_2 , em pressão atmosférica, usando H_2 ou vapor de água como fonte de hidrogênio, sobre Cu-UiO-67.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A necessidade de modernização e otimização dos processos industriais deve visar não apenas o fator financeiro como também o bem-estar da população e o meio em que ela vive. Para isso, deve-se levar em conta uma série de desafios que precisam ou devem ser solucionados neste século. A catálise, por sua vez, está diretamente ligada à atividade industrial e, por isso, busca contribuir ao desenvolvimento de tecnologias que mais se adequem à resolução das questões energéticas e ambientais. Portanto, a tentativa de se encontrar catalisadores e/ou rotas reacionais que possam ser relevantes nesse processo tem sido alvo do meio acadêmico nas últimas décadas.

2.1. Aspectos termodinâmicos da hidrogenação de CO₂

A termodinâmica das reações químicas fornece informações essenciais sobre a conversão de equilíbrio e a seletividade em função da temperatura de reação, pressão e composições de alimentação. A Tabela 2 resume a variação de energia livre de Gibbs ($\Delta G^0_{298\text{ K}}$), de entalpia ($\Delta H^0_{298\text{ K}}$) e a constante de equilíbrio ($K_{298\text{ K}}$) das principais reações que ocorrem durante a hidrogenação de CO₂. São três as reações principais que promovem a síntese do metanol. A primeira delas é a reação exotérmica de hidrogenação do CO₂ (Eq. 5), formando metanol e água. Ela concorre diretamente no processo de hidrogenação com a reação endotérmica de deslocamento reverso de gás-água (do inglês, “*Reverse water gas-shift*” ou RWGS), que, por sua vez, produz CO e água (Eq. 1). Além disso, o CO formado via RWGS sofre hidrogenação adicional para metanol (Eq. 4) (ÁLVAREZ et al., 2017; DUBOIS; SAYAMA; ARAKAWA, 1992).

Tabela 2: Variação de energia livre de Gibbs, de entalpia e a constante de equilíbrio das principais reações que ocorrem durante a hidrogenação de CO₂.

Equação	Reação	$\Delta G^0_{298\text{ K}}$ (kJ/mol)	$\Delta H^0_{298\text{ K}}$ (kJ/mol)	$K_{298\text{ K}}$
(1)	$\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	28,6	41,1	$9,67 \times 10^{-6}$
(2)	$\text{CO} + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$	-141,9	-206,0	-
(3)	$\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	-113,5	-165,0	$7,79 \times 10^{19}$
(4)	$\text{CO} + 2\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH}$	-	-90,4	-

(5)	$\text{CO}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	3,5	-49,3	$2,45 \times 10^{-1}$
(6)	$2 \text{CH}_3\text{OH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OCH}_3 + \text{H}_2\text{O}$	-	-24,52	-
(7)	$\text{CH}_3\text{OCH}_3 + \text{CO} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOCH}_3$	-	-	-
(8)	$\text{CH}_3\text{COOCH}_3 + 2\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{CH}_3\text{OH}$	-	-	-
(9)	$\text{CH}_3\text{OH} + \text{CO} + 2\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	-97,0	-165,1	-
(10)	$2\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{H}_2$	-	-	-
(11)	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{CHO} + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_4 + \text{CO} + \text{H}_2$	-	-	-
(12)	$2\text{CO} + 4\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	-221,1	-253,6	-
(13)	$2\text{CO}_2 + 6\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 3\text{H}_2\text{O}$	-32,4	-173,5	$4,70 \times 10^5$
(14)	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOH} + 2\text{H}_2$	-	-	-
(15)	$2\text{CO}_2 + 7\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_6 + 4\text{H}_2\text{O}$	-78,7	-132,1	$6,26 \times 10^{13}$
(16)	$3\text{CO}_2 + 10\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{C}_3\text{H}_8 + 6\text{H}_2\text{O}$	-70,9	-125,0	$2,64 \times 10^{12}$
(17)	$\text{CH}_4 \rightleftharpoons \text{C} + 2\text{H}_2$	-	74,9	-
(18)	$2\text{CO} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{C}$	-	-172,5	-

Fonte: Adaptado de Zeng et al. (2021).

De acordo com o princípio de Le Chatelier, reações exotérmicas, como as reações de formação do metanol (Eq. 4 e Eq. 5), são favorecidas por temperaturas de reação mais baixas. Além disso, o aumento da pressão também favorece o seu avanço, reduzindo o volume molar do sistema (OLAH; GOEPPERT; PRAKASH, 2009). Por outro lado, características contrastantes são encontradas para a RWGS (Eq. 1), já que a reação é endotérmica. Um dos aspectos mais importantes da conversão de CO_2 é o controle da seletividade de diferentes intermediários da reação, o que requer um conhecimento completo da termodinâmica e da cinética de cada etapa. Portanto, vários parâmetros precisam ser considerados para otimizar o processo desejado e, o mais importante, catalisadores eficientes e seletivos são um pré-requisito para superar a barreira cinética na conversão de CO_2 , em condições termodinamicamente favoráveis (DE et al., 2020).

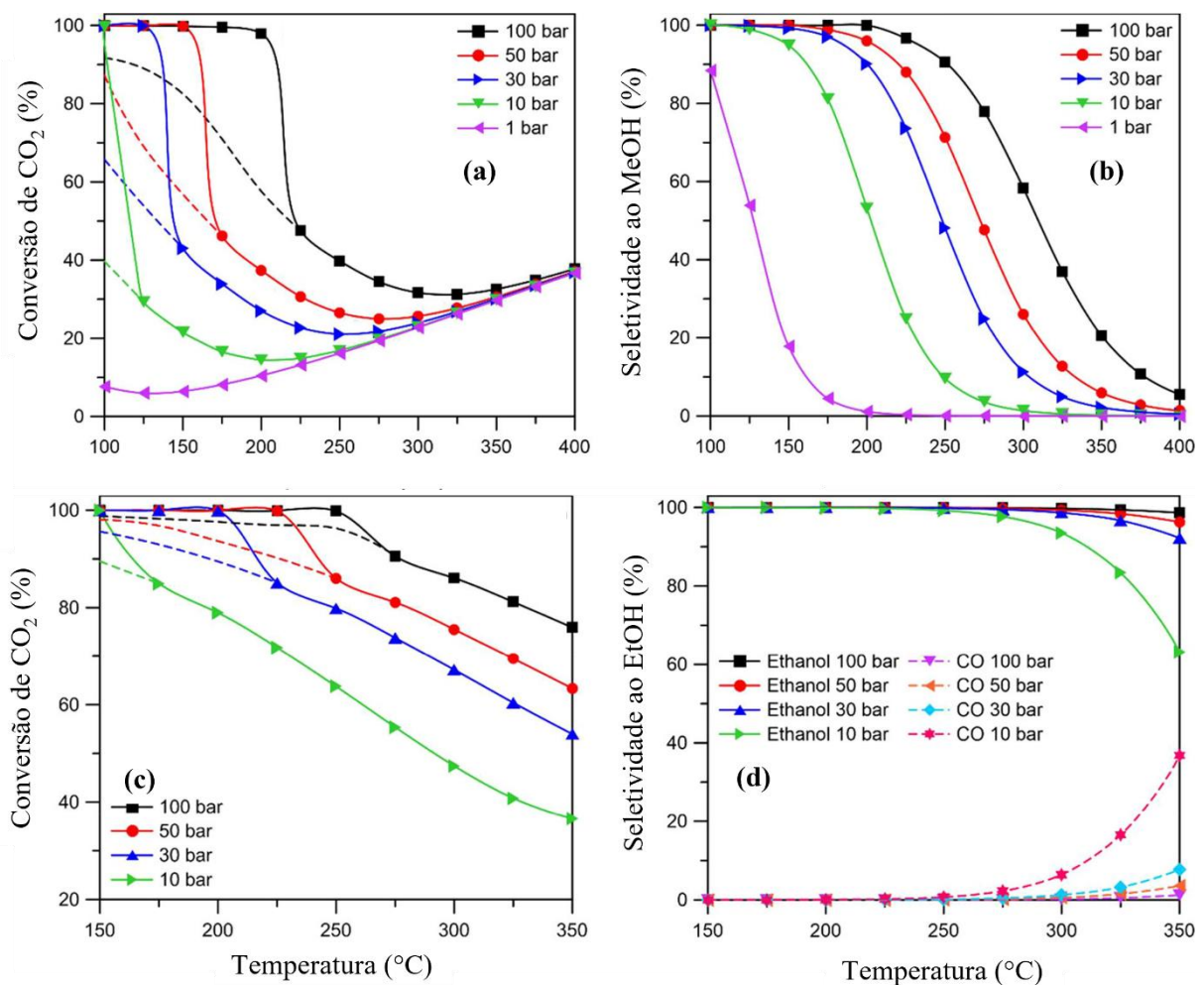
A reação geral para produzir etanol a partir de CO_2 e H_2 é mostrada na Eq. 13. Notavelmente, a síntese de etanol é termodinamicamente mais favorecida em comparação com a do metanol, como é possível observar a partir dos valores de $K_{298 \text{ K}}$, apresentados na Tabela 2, para a hidrogenação do metanol igual a $2,45 \times 10^{-1}$ e para a hidrogenação do etanol igual a $4,70 \times 10^5$, nas mesmas condições de reação. No entanto, a dificuldade no acoplamento

C-C e a dificuldade em compreender as rotas reacionais prejudicam o progresso na concepção de catalisadores aptos para essa reação. Até o presente momento, não há nenhum processo industrial disponível para síntese de álcoois superiores via hidrogenação de CO₂ ou mesmo utilizando gás de síntese. Além disso, é comum que hidrocarbonetos sejam produzidos em quantidades significativas junto com álcoois em catalisadores atualmente desenvolvidos para essa reação. Porém o grande apelo industrial do etanol tem aumentado o interesse no desenvolvimento e viabilidade dessa reação. Três rotas indiretas de metanol para álcool superior são relatadas na literatura, a partir da síntese de metanol e formação da ligação CO seguida pela hidrogenação de dimetiloxalato (YUE; MA; GONG, 2014), homologação de metanol (LIN; KNIFTON, 1984) e carbonilação de metanol com subsequente hidrogenação (JOHNSTON et al., 2014). No entanto, a conversão direta é possivelmente a rota mais promissora, uma vez que os custos operacionais e de capital podem ser reduzidos, já que seria realizada em uma única etapa com menos unidades de operação (ZENG et al., 2021). Outro ponto importante da transformação do CO₂ apresentado na Tabela 2 é que as constantes de equilíbrio ($K_{298\text{ K}}$) para formação de hidrocarbonetos (Eq. 3, 15 e 16) são muito maiores do que para formação de CO (Eq. 1), metanol (Eq. 5) e etanol (Eq.13). Por exemplo, $K_{298\text{ K}}$ para a reação de metanação (Eq. 3) é da ordem de 10^{19} , indicando que a reação é irreversível nessas condições. Ao considerar uma composição de equilíbrio com CO₂, H₂, CO, H₂O, CH₄, CH₃OH, CH₃OCH₃, C₂H₅OH, CH₃COOCH₃ e CH₃CHO sob condições de reação típicas (300 °C; 6,0 MPa, H₂/CO₂=3), o CH₄ é o componente majoritário, atingindo uma seletividade próxima a 100%, indicando que ele é o produto termodinamicamente mais estável (ZENG et al., 2021). Ou seja, a formação de alcanos é exotérmica (Tabela 2) e as constantes de equilíbrio dessas reações são consideravelmente maiores do que a da reação de formação de etanol, o que significa que alcanos (por exemplo, metano e C₂₊) são os produtos mais favorecidos termodinamicamente. Assim, catalisadores eficientes para a produção de etanol ou outros álcoois superiores via hidrogenação de CO₂ precisam possuir uma alta barreira cinética para a formação de CH₄, reduzindo sua seletividade e aumentando a seletividade para álcoois.

Neste sentido, Stangeland et al. (2018) simularam a termodinâmica de um sistema de hidrogenação de CO₂, na ausência de alcanos, contendo CO₂, H₂, álcoois, CO e H₂O (condições: 100–400 °C, 0,1–10 MPa, H₂/CO₂=1–10) (STANGELAND; LI; YU, 2018). Estes resultados estão apresentados na Figura 6, que mostra a conversão de CO₂ e a seletividade aos álcoois. Conforme já esperado, verificou-se que baixas temperaturas favorecem termodinamicamente a conversão de CO₂ e a formação de álcoois. A conversão de

CO₂ e a seletividade aos álcoois diminuem com o aumento da temperatura porque a formação de álcoois é uma reação exotérmica, conforme indicado pelo $\Delta H_{298\text{ K}}$ negativo na Tabela 2, e porque a reação de deslocamento reverso do gás água (RWGS) é endotérmica ($\Delta H_{298\text{ K}} = 41,1$ kJ/mol), levando a maiores quantidades de CO. Além disso, altas pressões favorecem a síntese de álcoois porque sua formação causa contração de volume enquanto o RWGS é isovolumétrico. Também é possível observar que a síntese de etanol é muito mais favorável do que a de metanol em baixa temperatura devido à sua menor energia livre de Gibbs e maior valor de constante de equilíbrio. Portanto, na ausência de hidrocarbonetos, o etanol é termodinamicamente mais favorecido.

Figura 6: Efeito da temperatura e pressão na conversão de CO₂ e seletividade do metanol (a) e (b) e etanol (c) e (d). As linhas tracejadas representam o modelo previsto pela termodinâmica da fase gasosa.



Fonte: Adaptado de Stangeland et al. (2018).

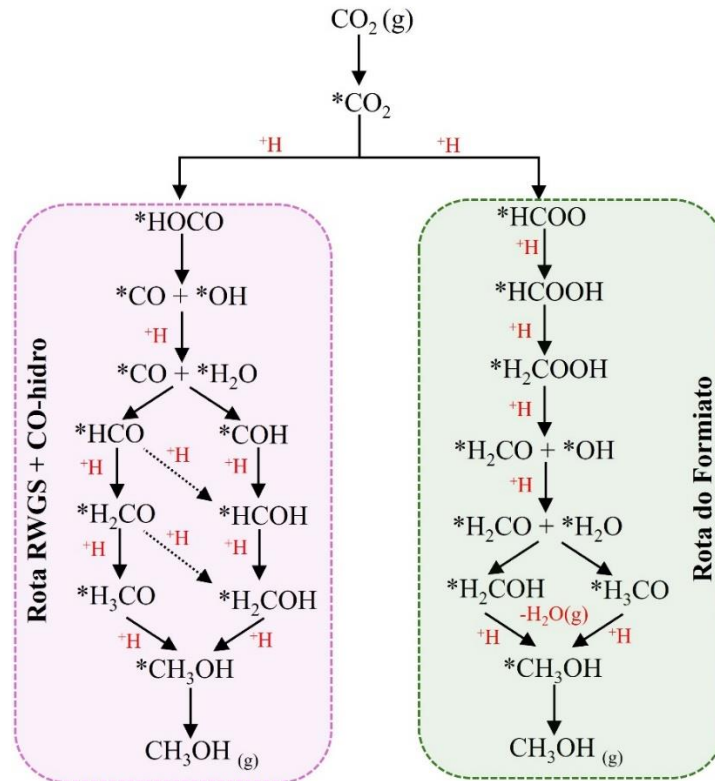
Por outro lado, embora a síntese de metanol seja menos favorável termodinamicamente do que a síntese de etanol, ainda é a rota reacional mais competitiva cineticamente. É possível que isso ocorra porque eles compartilham o mesmo sítio ativo para a hidrogenação da ligação C-O, sem a quebra dessa ligação na formação do álcool. Cineticamente, a formação de álcoois de cadeias maiores é mais complicada do que a de metanol, e, geralmente, é considerada como uma combinação da síntese de Fischer-Tropsch (FTS) e da síntese de metanol. Portanto, um bom catalisador para produção de etanol deve ser capaz de oferecer uma alta barreira cinética para a formação de outros produtos, como alcanos e metanol, e promover alta seletividade para esse álcool sob determinadas condições de reação (XU et al., 2021).

2.2. Catalisadores comumente empregados na reação de hidrogenação de CO₂ para produção de álcoois

O processo de produção do metanol é bem estabelecido industrialmente por companhias como BASF e Lurgi. Em geral, sua síntese ocorre a partir de gás de síntese (principalmente CO e H₂), contendo CO₂, sendo realizada sobre catalisadores de Cu/ZnO/Al₂O₃, utilizando-se temperaturas em torno de 220-300 °C e pressões de 50-100 bar (LLOYD, 2011). Logo, materiais à base de Cu e Zn foram e ainda têm sido amplamente investigados para a conversão de CO₂ em metanol. Nessa área, os maiores desafios incluem a identificação dos sítios ativos, o entendimento da relação entre as características dos catalisadores e seus desempenhos na reação, além de uma compreensão aprofundada dos mecanismos de reação. Além disso, o projeto e a otimização da reação também são explorados, dentre outros motivos, para aliviar a sinterização do catalisador, aumentar a seletividade ao metanol e reduzir o consumo de energia (JIANG et al., 2020a; YE et al., 2019).

Em geral, duas rotas de reação principais têm sido propostas para a hidrogenação de CO₂ sobre catalisadores de Cu, conforme ilustrado na Figura 7. A primeira rota é caracterizada pelo intermediário CO, produzido a partir do RWGS através da espécie carboxil (*HOCO) e é posteriormente hidrogenado para o produto final CH₃OH (designado como a via CO-Hydro); a outra rota está associada com o intermediário formiato (*HCOO) formado via hidrogenação de CO₂, que eventualmente produz CH₃OH por meio da clivagem da ligação C-O e intermediários *HCO ou *H₂CO (designados como a via Formiato).

Figura 7: Esquema das rotas mais comuns para hidrogenação de CO_2 a CH_3OH pelas vias RWGS + CO-Hidro e Formiato. *(X) indica espécies adsorvidas.

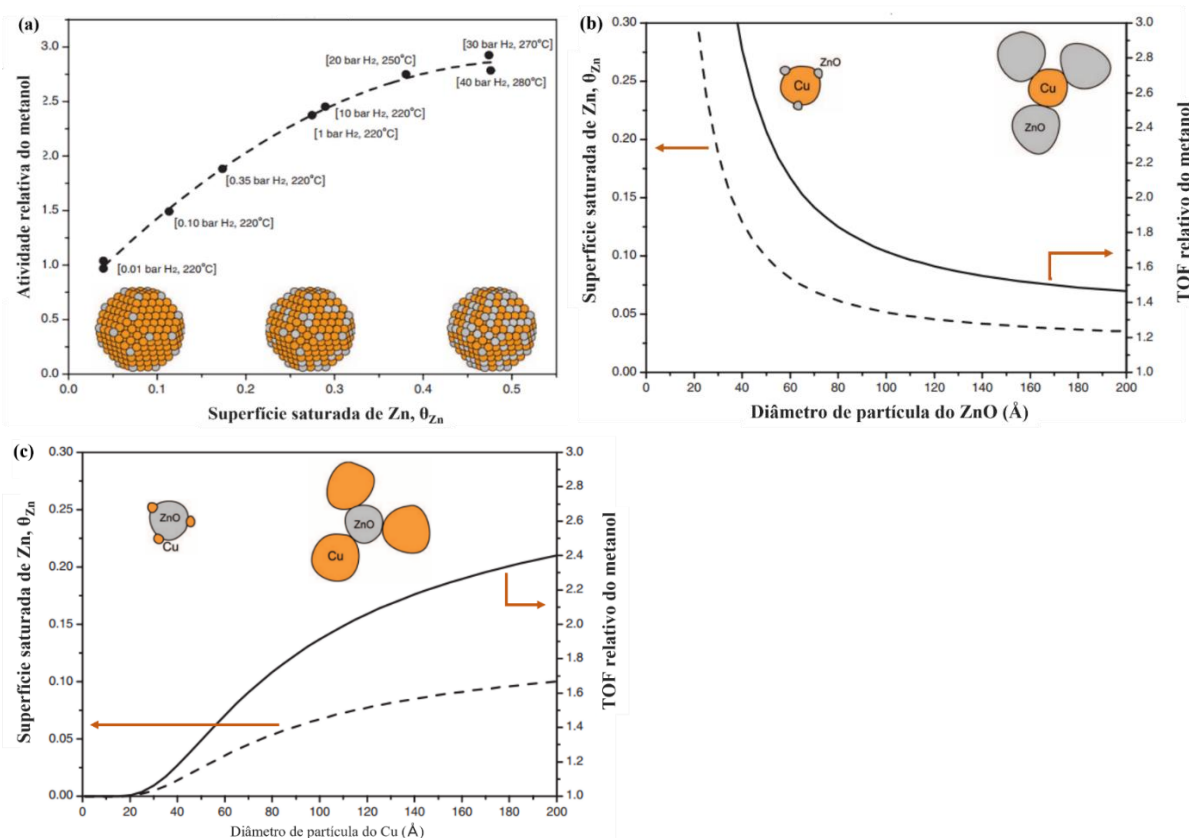


Adaptado de Kuld et al. (2016).

Para catalisadores à base de Cu e Zn, há duas propostas de sítios. Uma delas envolve a possibilidade da sinergia entre Cu e ZnO na interface entre eles. Já sítios bimetálicos do tipo Cu-Zn são a outra possibilidade (FUJITANI; NAKAMURA, 2000; NAKAMURA et al., 1996). A presença do zinco é importante pois ele atua como um agente dispersor de sítios ativos de cobre na superfície, sendo possível aumentar a proteção a esses sítios, aumentando a estabilidade do catalisador, e, ao mesmo tempo, promovendo o aumento da produção de metanol. Dois exemplos são os trabalhos apresentados por Kuld et al. (2016) e Kattel et al. (2017). Além do papel estrutural do ZnO, a peculiar interação no estado sólido entre o ZnO e o Cu, possivelmente responsável pela destacada atividade apresentada por este tipo de catalisador, foi estudada por Kuld et al. (2016). Eles relataram a influência dessa sinergia em catalisadores de $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ aplicados à síntese de metanol a partir de gás de síntese (condições reacionais: razão $\text{CO}/\text{CO}_2/\text{H}_2 = 18/18/6$; $P=1-40$ bar; $T= 220-280$ °C). Foi possível quantificar a promoção dessa reação por átomos de Zn que migraram sobre a superfície de nanopartículas de Cu^0 por meio de cálculos da Teoria do Funcional da Densidade (do inglês, *Density Functional Theory-DFT*), modelagem e caracterização da superfície, além da medida

de atividade catalítica. A Figura 8 apresenta a concentração de saída do metanol em função da variação da superfície coberta por Zn, θ_{Zn} , além da modelagem realizada para θ_{Zn} em um catalisador de Cu/ZnO/Al₂O₃ em função dos tamanhos de partículas de ZnO e Cu.

Figura 8: Concentração do metanol em função de θ_{Zn} pós-reação (a); Modelagem de θ_{Zn} em nanopartículas de Cu e do TOF_{relativo} do metanol sobre o catalisador de Cu/ZnO/Al₂O₃ em função dos tamanhos de partículas de ZnO e Cu (b) e (c).



Fonte: Adaptado de Kuld et al. (2016).

A partir desses ensaios, foi possível confirmar que a atividade de síntese de metanol é fortemente dependente de θ_{Zn} . Essa atividade aumentou por volta de 3 vezes para θ_{Zn} na faixa de 0,04 a 0,47 e foi ajustada por uma equação polinomial de segunda ordem, indicando que a atividade do metanol pode atingir um máximo próximo a $\theta_{Zn} \approx 0,47$. A partir desse modelo ajustado foi possível averiguar a relação entre o tamanho de partícula de Cu e ZnO com θ_{Zn} e o TOF_{relativo} (*Turnover frequency*) do metanol (Figuras 8(b) e 8(c)). Segundo o modelo polinomial de segunda ordem, os catalisadores preparados com menores partículas de ZnO foram mais ativos devido a um maior efeito spillover de Zn sobre as superfícies de Cu. Em contrapartida, o modelo previu uma redução de θ_{Zn} com o decréscimo do tamanho a partícula

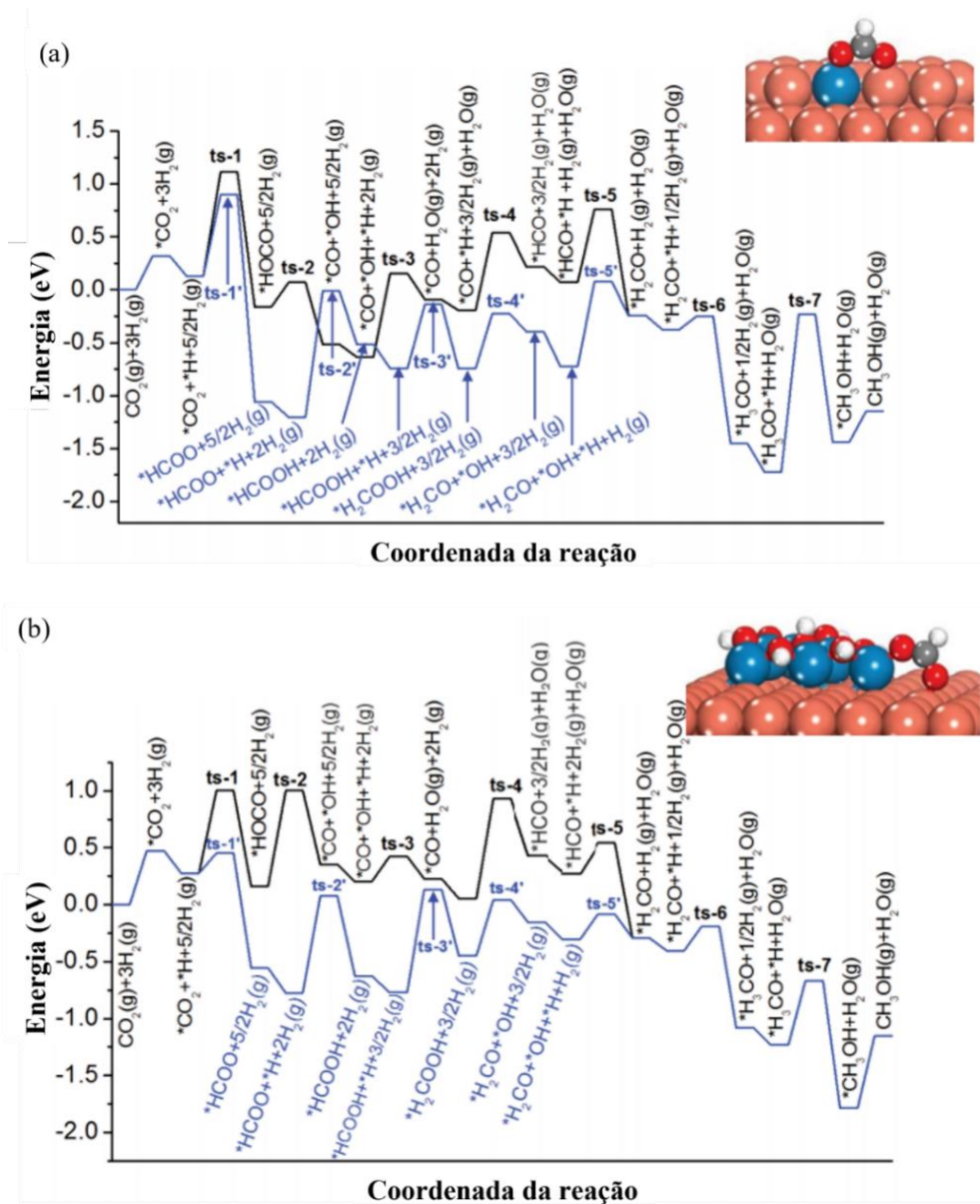
do Cu. Geralmente, a atividade de um catalisador aumenta à medida que o tamanho das partículas constituintes diminui, devido ao aumento da área de superfície acessível ao gás. Segundo Kuld et al. (2016) esse decréscimo da atividade do catalisador com a redução do tamanho de partícula do cobre, pode não ter sido ainda observado experimentalmente, por não ocorrer em faixas de tamanho de cobre comumente abordadas pela literatura.

Mais recentemente, Kattel et al. (2017) verificou a atividade de ambas as propostas de sítios ativos (Cu/ZnO e Cu-Zn) em catalisadores de Cu/ZnO/Al₂O₃ na hidrogenação do CO₂ para obtenção do metanol. Simulações de Monte Carlo, XPS e DFT foram utilizados para identificar os sítios ativos desse catalisador, especialmente os locais na camada superior de sua superfície. Os diagramas de energia foram calculados por DFT para obter uma maior compreensão do mecanismo de síntese de metanol a partir de CO₂ sobre catalisadores de ZnCu (211), Figura 9(a), para modelar ligas de CuZn, e sobre catalisadores de ZnO/Cu (111), Figura 9(b), para modelar a interface ZnO-Cu. Assim como em estudos anteriores de Grabow e Mavrikakis (2011) e Yang et al. (2010), as duas principais vias de reação para conversão de CO₂ em metanol foram consideradas: (i) a reação RWGS para produzir um intermediário CO, seguido por suas hidrogenações a metanol (via RWGS + CO_{hidro}) e (ii) a hidrogenação inicial de CO₂ a um intermediário *HCOO, seguido por sua hidrogenação e dissociação em metanol (via formiato). A Tabela 3 apresenta os valores energéticos calculados por DFT das etapas elementares da reação de hidrogenação de CO₂ para metanol.

Segundo os cálculos, o CO foi reportado como o principal produto ao longo da via RWGS + CO_{hidro}, e apenas uma pequena quantidade de *HCO pode ser hidrogenada a *CH₃OH, assim como ao longo da rota do formiato. Além disso, os cálculos também incluíram a dissociação direta de *CO₂ em *CO + *O. A forte afinidade de oxigênio dos sítios de Zn tornou a formação de *O mais favorável cineticamente do que a hidrogenação a *HOCO e competitiva com sua hidrogenação a *HCOO. Como a hidrogenação de *O nos sítios de Zn para formar *OH é bastante difícil, os autores atribuíram a estabilização das espécies de *O à formação de ZnO durante a reação de hidrogenação de CO₂. Para o catalisador de ZnO/Cu (111), a estabilização de intermediários da reação envolvidos na hidrogenação de CO₂ requer Cu, Zn ou a sinergia de ambos os sítios, e a interface ZnO-Cu provavelmente forneceu vários sítios ativos para essa reação. O CO₂ foi ativado de maneira semelhante em ambos os catalisadores e, apesar de haver discrepâncias, mesmo em materiais similares, novamente, a rota do formiato se mostrou dominante na hidrogenação de CO₂ a metanol. Os resultados experimentais e teóricos indicaram que o Cu-Zn sofreu oxidação superficial nas condições de reação (T=525 e 550 K; P_{H2}=0,45 MPa, P_{CO2}=0,05 MPa, t= 1h),

resultando na transformação do Zn em ZnO e, em seguida, atingindo uma atividade semelhante ao outro catalisador (KATTEL et al., 2017).

Figura 9: Diagrama de energia potencial da reação de hidrogenação de CO₂ a metanol sobre catalisadores de ZnCu (211) (a) e ZnO/Cu (111) (b) via rotas de RWGS + CO-hidro e formiato. Ts, estado de transição (*state transition*), Cu em marrom, Zn em azul, O em vermelho, H em branco e C em cinza.



Fonte: Adaptado de Kattel et al. (2017).

Tabela 3: Valores energéticos das etapas elementares da reação de hidrogenação de CO₂ catalisadores de ZnCu (211) (a) e ZnO/Cu (111).

Reações	ZnCu(211)		ZnO/Cu (111)	
	ΔE	E_a	ΔE	E_a
*H + *CO ₂ → *HOCO + *	-0,29	0,99	-0,11	0,73
*HOCO + * → *CO + *OH	-0,38	0,23	0,19	0,84
*H + *CO → *HCO + *	0,41	0,73	0,39	0,88
*H + *HCO → *H ₂ CO + *	-0,32	0,69	-0,59	0,25
*H + *H ₂ CO → *H ₃ CO + *	-1,07	0,12	-0,67	0,22
*H + *H ₃ CO → *CH ₃ OH + *	0,28	1,49	-0,57	0,56
*H + *CO ₂ → *HCOO + *	-1,18	0,77	-0,83	0,18
*H + *HCOO → *HCOOH + *	0,69	1,19	0,15	0,85
*H + *HCOOH → *H ₂ COOH + *	0	0,61	0,32	0,9
*H ₂ COOH + * → *H ₂ CO + *OH	0,35	0,52	0,29	0,49
*H + *OH → *H ₂ O + *	0,07	0,8	-0,43	0,22
*CO ₂ + * → *CO + *O	0,11	0,79	-	-
*H + *O → *OH + *	-0,85	1,21	-	-

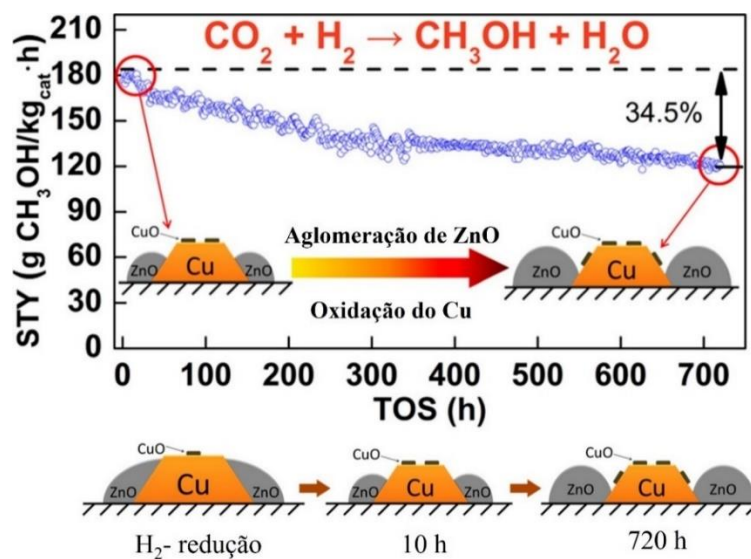
Fonte: Adaptado de Kattel et al. (2017).

Sabendo que a hidrogenação de CO₂ é sensível à estrutura do material e o desempenho catalítico depende intimamente da dimensão e composição da interface metal/óxido do material, um outro desafio a ser superado nesses catalisadores é a sinterização do metal. Sabe-se que as nanopartículas (NPs) de Cu se agregam lentamente e se separam do ZnO_x sob condições de reação, reduzindo as interfaces Cu/ZnO_x e diminuindo a atividade catalítica ao longo do tempo. Assim, problemas relacionados com a aglomeração dessas partículas são bastante explorados, já que a superfície de Cu pode catalisar a reação de RWGS, que compete com a de formação de metanol. A estabilidade de interfaces Cu/ZnO_x sob condições reacionais é, portanto, crucial para manter alta atividade e seletividade catalíticas (AN et al., 2017; LIANG et al., 2019; VAN DEN BERG et al., 2016).

A desativação do catalisador de Cu/ZnO/Al₂O₃ na reação de hidrogenação de CO₂ para a produção do metanol foi investigada por Liang et al. (2019). Os autores desse trabalho avaliaram esse catalisador durante 720 h de reação, conforme apresentado na Figura 10, nas

seguintes condições: razão $H_2/CO_2=3$; pressão de 3 MPa; temperatura de 200 °C e velocidade espacial horária do gás (GHSV) de 9000 h^{-1} . O rendimento de metanol (STY) foi reduzido em 34,5% durante esse teste de longo prazo. Por análises de DRX e passivação de N_2O , constatou-se a aglomeração de espécies de ZnO e a manutenção do tamanho das partículas de Cu. Os resultados do XPS revelaram que parte do Cu metálico foi oxidado a Cu^{2+} . Conclui-se que a aglomeração de espécies de ZnO e a oxidação do Cu metálico foram as principais razões para a desativação do catalisador, sendo, portanto, essencial a estabilização da estrutura das espécies de ZnO e Cu metálico para melhorar o tempo de vida do catalisador para a hidrogenação de CO_2 em metanol.

Figura 10: Efeito das mudanças da estrutura do catalisador de Cu/Zn/Al₂O₃, em diferentes estágios da reação, na produção do metanol.



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

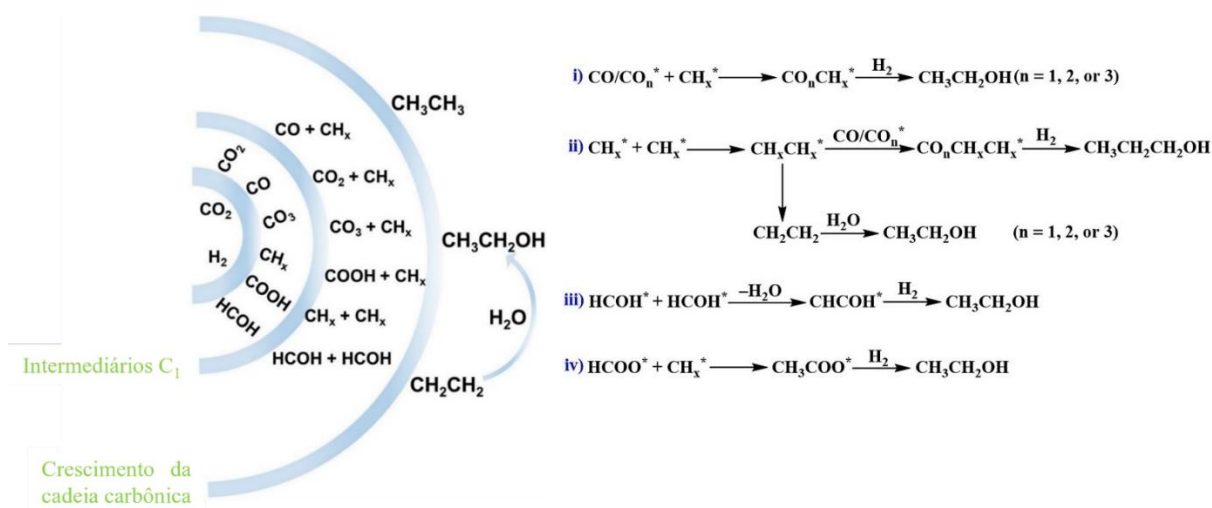
2.3. Hidrogenação do CO_2 para formação de álcoois superiores ($C_{2+}OH$)

A produção de álcoois superiores ($C_{2+}OH$) via hidrogenação de CO_2 ainda é bem menos estudada em comparação com a síntese do metanol e outros produtos C_{2+} . No entanto, esses álcoois têm maior densidade de energia e aplicações mais amplas como combustíveis, aditivos de combustíveis e polímeros. Logo, também são atraentes do ponto de vista econômico para uso industrial. O etanol é o mais simples dos álcoois com dois ou mais átomos de carbono e é principalmente produzido a partir de fermentação biológica, como discutido anteriormente. De acordo com a termodinâmica, a formação de etanol a partir de

CO₂ é limitada devido à produção preferencial de CO ou CH₄. Por esta razão e por questões cinéticas, a seletividade a esse álcool é relativamente baixa (ARESTA; DIBENEDETTO; ANGELINI, 2014; YANG et al., 2019).

A produção de C₂+OH a partir de CO₂ é geralmente considerada como uma combinação de diferentes etapas, incluindo a reação RWGS seguida pela reação subsequente do gás de síntese por meio do acoplamento C-C. Do ponto de vista cinético, devido à natureza de várias etapas e à necessidade de manter o intermediário CO* adsorvido ao longo do processo, a transformação de CO₂ em etanol é muito mais desafiadora do que a transformação de CO₂ em metanol (DE et al., 2020). A literatura apresenta uma série de rotas distintas e intermediários reativos. Não há um consenso em relação ao mecanismo de reação, apesar de ser aceito que ele depende do tipo de catalisador empregado. Na Figura 11 estão representadas possíveis rotas para formação de etanol a partir da hidrogenação de CO₂ segundo (ZENG et al., 2021).

Figura 11: Esquema de possíveis rotas para o mecanismo da formação de etanol a partir da hidrogenação de CO₂.



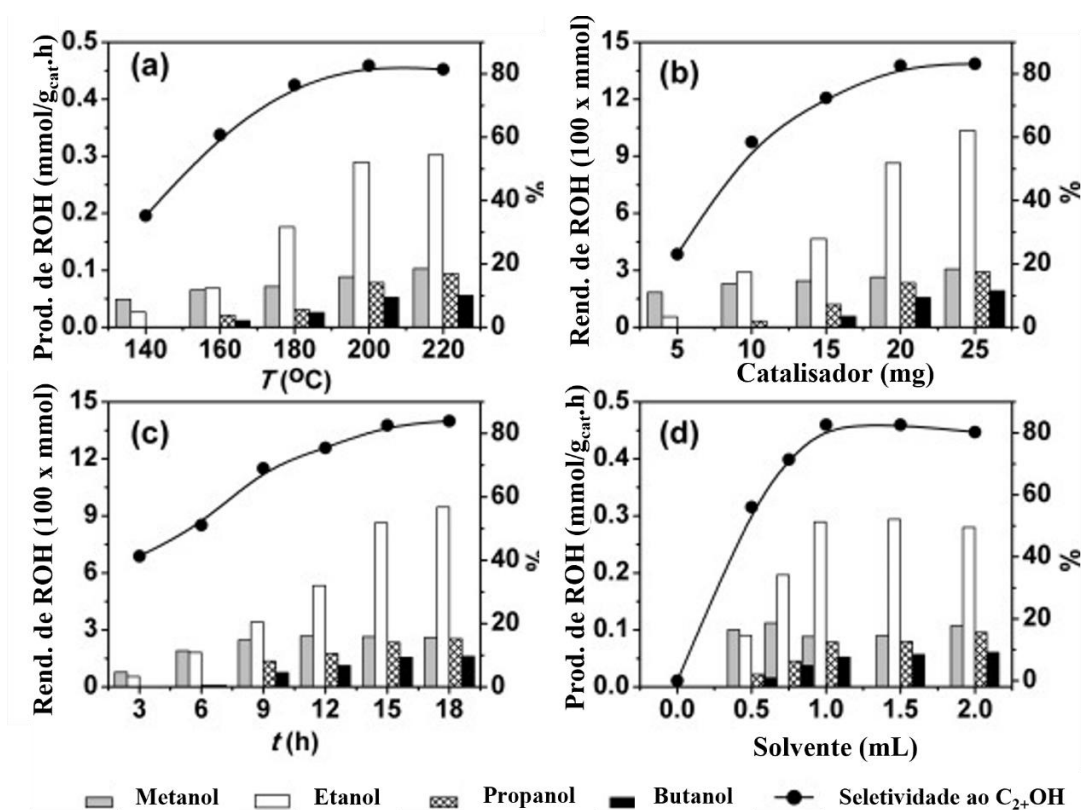
Fonte: Adaptado de Zeng et al. (2021).

De forma resumida, a ativação e a hidrogenação do CO₂ levam à formação de intermediários C₁ na superfície do catalisador e/ou na fase gasosa, como CO, CO₃²⁻, COOH, HCOH e CH_x. Posteriormente, as espécies C₂ podem ser formadas pelo acoplamento das espécies C₁, por exemplo, acoplamento CO/CO₂/CO₃-CH_x, acoplamento COOH-CH_x, acoplamento HCOH-HCOH e acoplamento CH_x-CH_x. Estas espécies C₂, por sua vez, são ainda hidrogenadas para formar hidrocarbonetos C₂ e oxigenados. Conforme ilustrado, os

álcoois superiores podem ser formados por várias rotas. No caminho reacional (i) espécies de CO/CO_n^* ($n = 1, 2$ ou 3) acoplam-se com CH_x para formar CO_nCH_x^* , seguido pela hidrogenação a etanol. Já em (ii) o acoplamento $\text{CH}_x^*-\text{CH}_x^*$ leva à formação de CH_xCH_x^* , que é então acoplado com espécies CO/CO_n^* e, posteriormente, hidrogenado a propanol. Alternativamente, CH_xCH_x^* pode ser hidrogenado a CH_2CH_2 , seguido de hidratação a etanol. Na via (iii) a condensação de HCOH^* resulta na formação de CHCOH^* , seguida de hidrogenação a etanol. Finalmente, em (iv) CH_3COO^* formado pelo acoplamento $\text{CH}_x^*-\text{COOH}^*$ pode ser hidrogenado a etanol. Além disso, os intermediários C_2 também podem se acoplar aos intermediários C_1 para formar produtos C_{3+} .

Algumas pesquisas sobre catalisadores para hidrogenação de CO_2 a C_{2+}OH tem centrado seus esforços em platina (Pt) e em ligas metálicas associadas a ela, devido à sua extraordinária capacidade de ativação de CO_2 . Por exemplo, He et al. (2016) estudaram a hidrogenação do CO_2 para a produção de álcoois C_{2+}OH sobre catalisadores de $\text{Pt}/\text{Co}_3\text{O}_4$, utilizando água como um dos solventes na reação (Figura 12).

Figura 12: Efeitos das condições de reação sobre $\text{Pt}/\text{Co}_3\text{O}_4$ em $\text{H}_2\text{O}/\text{DMI}$, 8,0 MPa e $\text{H}_2/\text{CO}_2=3/1$: T (°C), 20 mg de cat. e 15 h (a); cat. (mg), a 200 °C e 15 h (b); t (h) de reação, 20 mg de cat. e 200 °C (c), solvente (mL), 20 mg de cat. e 15 h (d).



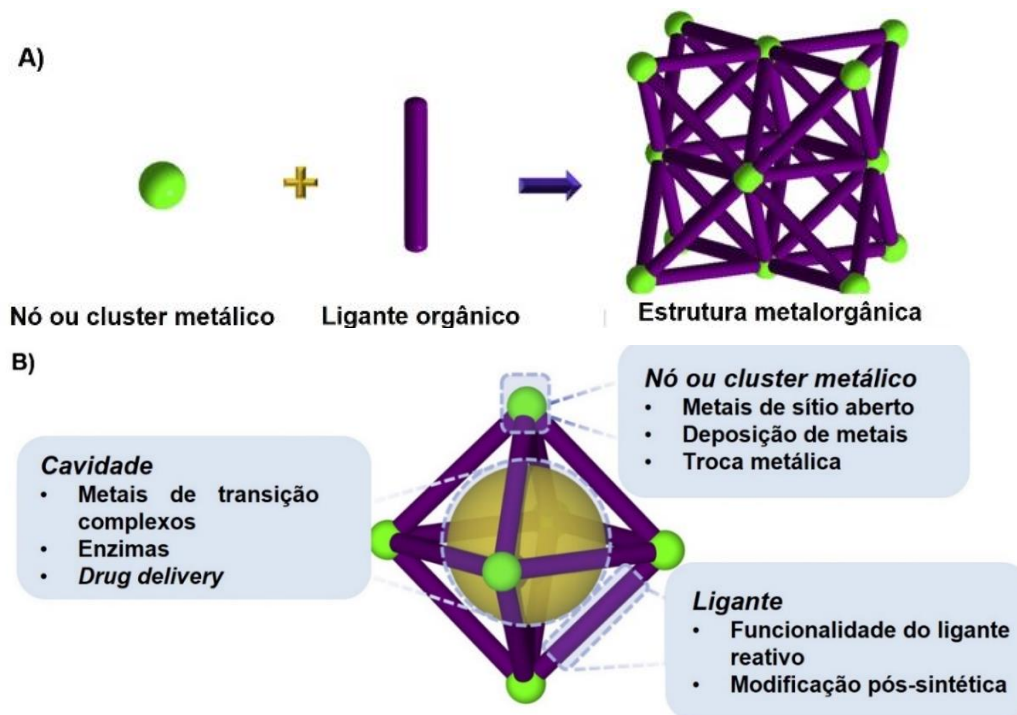
Fonte: Adaptado de He et al. (2016).

Nas condições operacionais de $H_2/CO_2=3/1$; 8,0 MPa, 20 mg, 15 h e 200 °C, eles concluíram que o efeito sinérgico da água com o sítio ativo de Pt promoveu resultados de até 82,5% de seletividade aos álcoois superiores assim como pode ser visto na Figura 12, que apresenta os efeitos das condições de reação no desempenho dos catalisadores de Pt/ Co_3O_4 . Eles também obtiveram produtividade de etanol de 0,51 mmol/g_{cat}.h, nessas mesmas condições. Segundo esses autores a água usada como solvente na reação protona o metanol e esta etapa é seguida por uma dissociação em espécies CH_3^* , OH^* e H^* (ou H_2O) na superfície do catalisador, onde o CH_3^* participa da propagação da cadeia carbônica. Apesar dos bons resultados na reação de hidrogenação de CO_2 a etanol, a escassez e o alto preço da Pt dificultam o desenvolvimento de projetos incluindo esse metal como sítio ativo, fazendo com que esses catalisadores não sejam opções viáveis para essas reações (BAI et al., 2017).

2.4. Estruturas Metalorgânicas (MOFs)

As estruturas metalorgânicas (MOFs) são compostos cristalinos que consistem em redes infinitas, compostas por unidades de construção secundárias (do inglês, *Secondary Building Blocks* – SBUs), formada por íons metálicos ou clusters, e ligantes orgânicos, conectados por laços de coordenação de força moderada (ROGGE et al., 2017). São uma subclasse dos polímeros de coordenação (sistemas infinitos formados pela repetição da unidade assimétrica). Segundo a IUPAC, sua definição oficial é de uma rede de coordenação com ligantes orgânicos contendo cavidades potencialmente vazias (BATTEN et al., 2013). Deve-se salientar que a ligação química metal-ligante envolvida na formação de MOFs é de natureza predominantemente covalente do tipo ácido/base de Lewis (íon metálico e ligante, respectivamente), já que se trata de compostos de coordenação (FREM et al., 2018). As propriedades texturais das MOFs incluem áreas superficiais que podem chegar até 10 400 m²/g e diâmetro de poro que pode variar entre 0,5-9,8 nm. Quando comparadas às zeólitas, são em geral menos estáveis térmica e quimicamente, porém apresentam maior flexibilidade, adaptabilidade e ordenamento de sítios, o que dá indícios de vantagens que esse material pode ter, tanto do ponto de vista da adsorção quanto do ponto de vista catalítico (DAI; ZHANG, 2021). Na Figura 13 estão representadas a estrutura simplificada de uma MOF (topologia 12-c fcu) (a) e a cavidade das MOFs (b), onde pode ocorrer a formação de sítios catalíticos específicos, o encapsulamento de compostos orgânicos ou ainda a adsorção de gases, por exemplo.

Figura 13: Representação da (a) estrutura de uma MOF, consistindo em clusters metálicos e ligantes orgânicos e da (b) cavidade formada em sua estrutura.

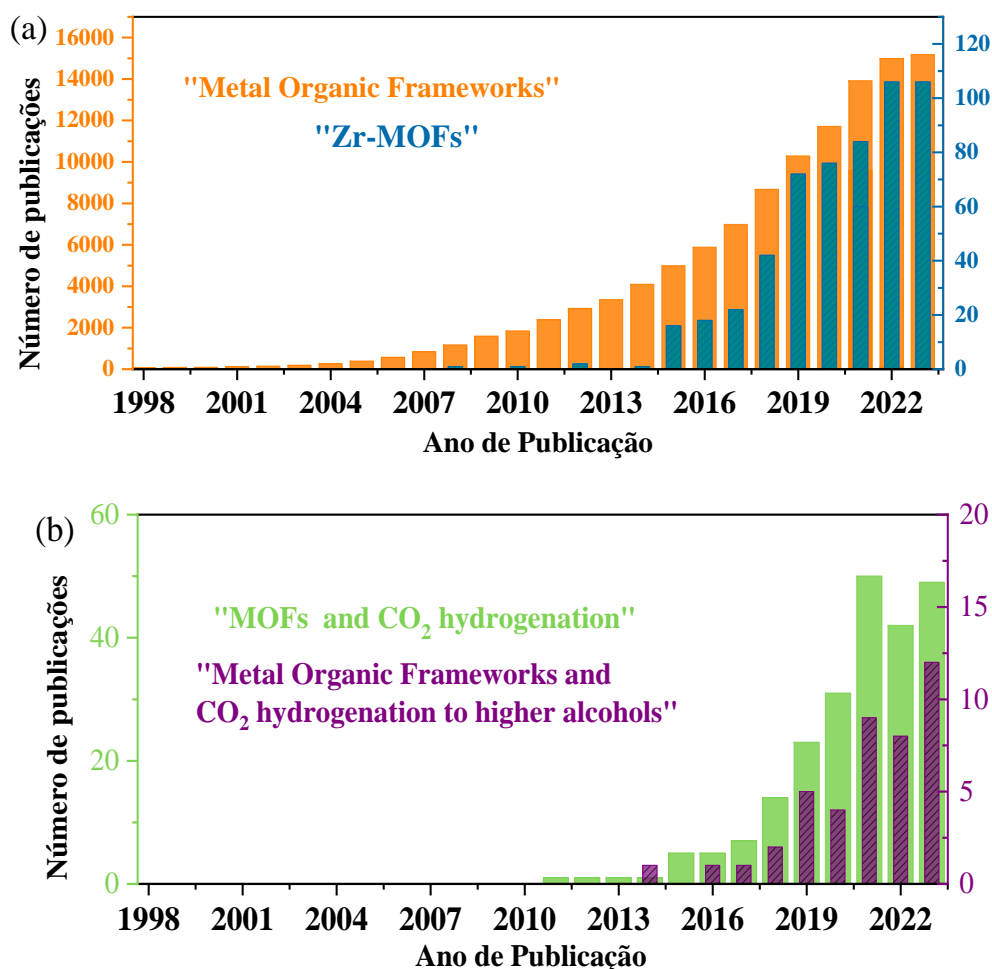


Fonte: Adaptado de Wasson et al. (2019).

Durante as duas últimas décadas, o campo de pesquisa das MOFs tem crescido muito rapidamente devido às suas características particulares, levando a um aumento expressivo no número de publicações nessa área. A Figura 14 apresenta o número de artigos científicos publicados nas últimas duas décadas, disponíveis na *Web of Science*, segundo a busca realizada empregando-se as palavras-chave “*Metal-Organic Frameworks*” e “*Zr-MOFs*” (MOFs que tem o zircônio em seu centro metálico) e a busca conjunta usando-se as palavras-chave “*MOFs and CO₂ hydrogenation*” e “*Metal Organic Frameworks and CO₂ hydrogenation to higher alcohols*”, esta última mais especificamente relacionada com o tema do presente trabalho.

O rápido crescimento nas últimas duas décadas de pesquisa demonstrado na Figura 14(a) evidencia o interesse acadêmico por esses materiais, muito por conta de sua composição química, além de diversas funcionalidades. Por outro lado, o número de trabalhos que aplicam MOFs à reação de hidrogenação de CO₂ ainda é muito baixo, apesar do crescimento contínuo na última década, conforme apresentado na Figura 14(b). O fato de esses materiais serem recentes no meio científico, e mais recentes ainda na área de catálise, pode explicar o baixo índice, que, por sua vez, abre a possibilidade de pesquisa na área.

Figura 14: Publicações de artigos científicos sobre MOFs e Zr-MOFs (a) e MOFs aplicadas à hidrogenação do CO₂ para produção de álcoois superiores.



Fonte: Adaptado da plataforma (Web of Science, 2023).

Diferentes dos materiais inorgânicos tradicionais, as MOFs podem ser sintetizadas a partir de blocos de construção moleculares bem definidos e, portanto, podem ser entendidas como moléculas organizadas em uma rede cristalina. Na catálise, sua estrutura pode ser usada para confinar nanopartículas (NPs) de metal dentro dos poros ou em defeitos do cristal e, portanto, gerar interfaces metal-suporte para diversas reações. Sua seletividade específica, como a de catalisadores enzimáticos na natureza, permite que elas tenham uma regulação sofisticada da seletividade por meio de alternância de nós metálicos, funcionalização de ligantes, ajuste de poros e variação de topologia. Como resultado, as MOFs têm sido amplamente reconhecidas como catalisadores que mimetizam enzimas, por alcançarem notáveis seletividades químicas, de tamanho e forma, em uma ampla gama de transformações orgânicas (FREM et al., 2018; GUO et al., 2021; LIU; HONG; LIU, 2020).

2.5. Um breve histórico das MOFs

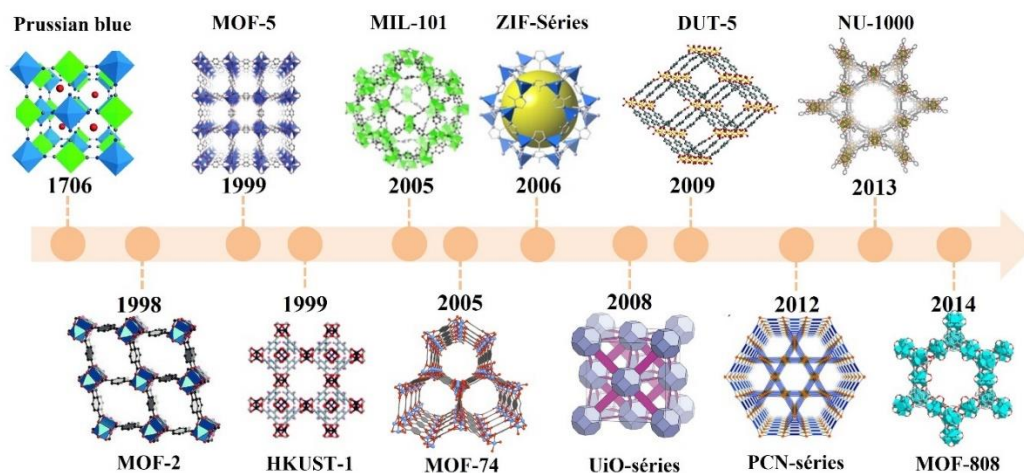
O campo ainda recente das MOFs evoluiu a partir de outros campos, como o das zeólitas e, principalmente, o da química de coordenação. A química de coordenação investiga espécies conhecidas como polímeros de coordenação (PCs), uma vez que são formadas pela conexão de íons metálicos, que atuam como conectores, e compostos orgânicos, que agem como ligantes (STOCK; BISWAS, 2012). O interesse em polímeros de coordenação porosos surgiu muito mais tarde, embora complexos abertos, como o pigmento azul da Prússia e o clatrato de Hofmann, tenham sido produzidos pela primeira vez entre o século XVIII-XIX. O azul da Prússia ($\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$) foi a primeira estrutura de coordenação sintetizada e foi descoberto por Heinrich Diesbach entre 1704-1706 (YAGHI; KALMUTZKI; DIERCKS, 2019). Apesar disso, sua determinação estrutural só foi realizada em 1977 (BUSER et al., 1977). Além dele, o clatrato de Hofmann ($\text{Ni}(\text{CN})_2(\text{NH}_3) \cdot \text{C}_6\text{H}_6$), sintetizado em 1897 por Hofmann e Kuspert, também teve sua determinação tardia.

Dando continuidade, foi o suíço Alfred Werner que desenvolveu os conceitos fundamentais dos PCs, ganhando inclusive o Prêmio Nobel de química em 1913. Foi dele a primeira explicação formulada para as ligações existentes nos compostos de coordenação, que determinava que, para os compostos de coordenação, a espécie central pode ser um íon ou um átomo, geralmente de um metal, e os ligantes podem ser íons ou moléculas neutras (YAGHI; KALMUTZKI; DIERCKS, 2019). Werner foi o primeiro a demonstrar para as ligações existentes nos compostos de coordenação que a estereoquímica não estava limitada a apenas compostos carbônicos. Esta teoria foi desenvolvida antes do estabelecimento da teoria eletrônica de valência. O trabalho de Wells (1977) também teve sua importância na descrição de estruturas cristalinas de coordenação. Foi dele o uso primário da topologia como ferramenta matemática, numa aproximação química, para descrever o ambiente de coordenação.

O termo *Metal Organic Framework* ou MOF foi introduzido pelo grupo do professor Omar Yaghi, quando revelaram a síntese de alguns dos primeiros exemplos de MOFs, a série MOF-n (n=1 a 5), em que alguns deles foram descobertos antes da existência de sua nomenclatura. Por exemplo, a estrutura $\text{Zn}(\text{bdc}) \cdot (\text{DMF})(\text{H}_2\text{O})$ (bdc= 1,4-benzenodicarboxilato e Dimetilformamida) (LI et al., 1998), relatada em 1998, foi posteriormente nomeada como MOF-2 (EDDAOUDI; LI; YAGHI, 2000). Inicialmente, as principais preocupações com estruturas do tipo MOF foram sua falta de estabilidade e porosidade, após a remoção de solventes. Por isso, a MOF-5 ($\text{Zn}_4\text{O}(\text{bdc})_3$), apresentada Li et

al. (1999), foi dada como a descoberta de referência, devido à sua alta estabilidade e porosidade. Desde então, esta coleção de novos compostos tem recebido algumas denominações criadas, quase sempre, a partir de um acrônimo que faz referência à instituição onde foi descoberta ou ainda indica o tipo de material. Por exemplo, a sigla HKUST (ou em inglês “*Hong Kong University of Science and Technology*”) é a denominação de compostos sintetizados pela Universidade de Ciência e Tecnologia de Hong Kong; a sigla MIL (ou em francês “*Matériel l’Institut Lavoisier*”) é a denominação dos compostos desenvolvidos pelo Instituto Lavoisier de Versailles, na França; a sigla UiO (ou em inglês “*University of Oslo*”) é a denominação dos compostos desenvolvidos pela Universidade de Oslo, na Noruega; a sigla DUT (ou em inglês “*Dresden University of Technology*”) é a denominação dos compostos desenvolvidos pela Universidade de Tecnologia de Dresden, na Alemanha; a sigla NU (ou em inglês “*Northwestern University*”) é a denominação dos compostos desenvolvidos pela Universidade de Northwestern, nos Estados Unidos; já as siglas ZIF (ou em inglês “*Zeolitic imidazolate framework*”) e PCN (ou em inglês “*Porous coordination network*”) são denominações de compostos que fazem referência à estrutura do material. Porém, independentemente do nome que recebem, esses compostos são estruturas supramoleculares formadas por clusters inorgânicos poliatômicos, contendo metais, ligados fortemente às moléculas orgânicas. A Figura 15 ilustra a linha do tempo do desenvolvimento de algumas das principais estruturas de MOFs sintetizadas.

Figura 15: Linha do tempo do desenvolvimento de algumas das principais estruturas de MOFs conhecidas.



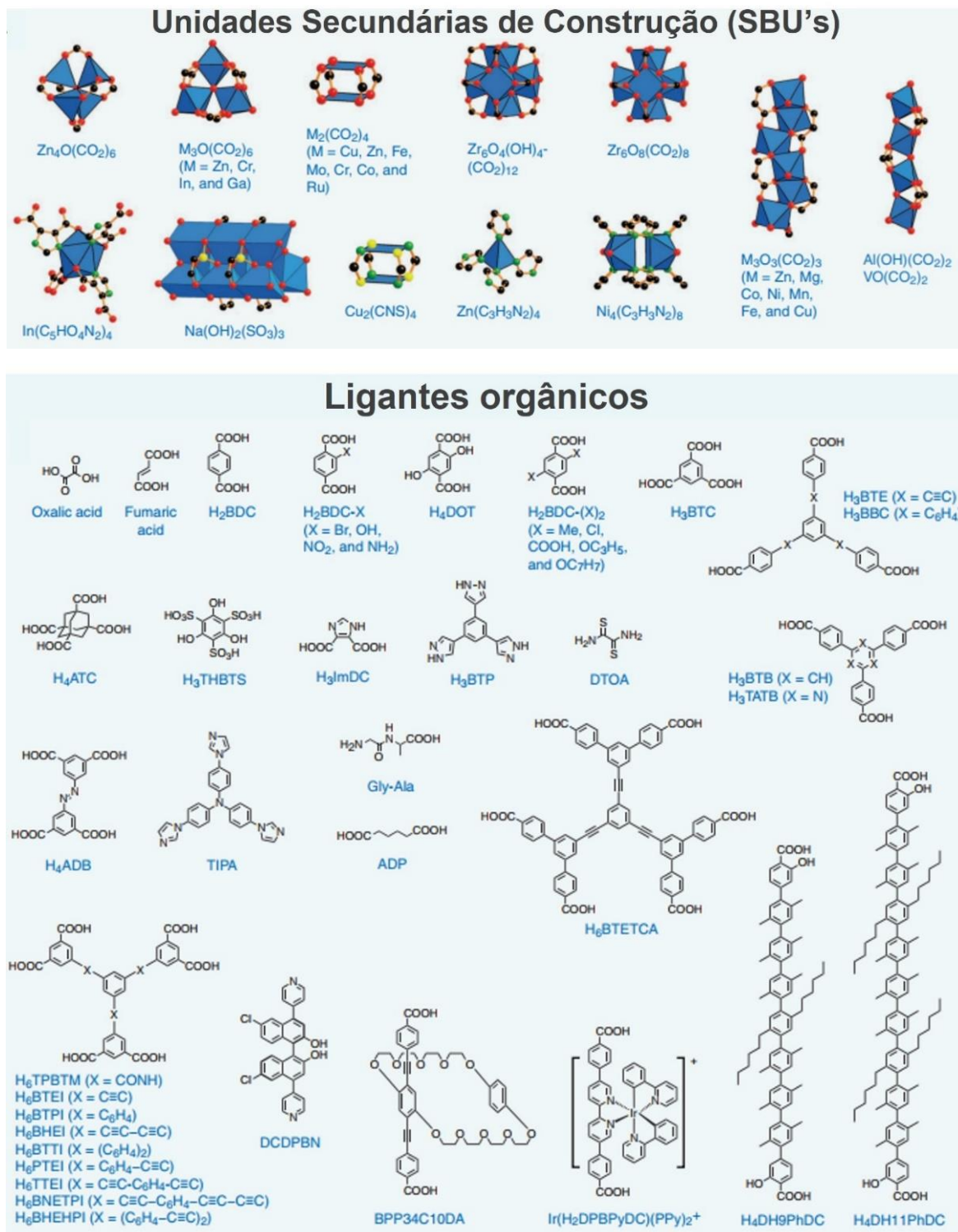
Fonte: Adaptado de (CLIFFE et al., 2014; FENG et al., 2012; LEE et al., 2015; MONDLOCH et al., 2013; SENKOVSKA et al., 2009; WASSON et al., 2019; YAGHI; KALMUTZKI; DIERCKS, 2019).

2.6. Estruturas das MOFs

Entre os muitos avanços alcançados no campo das MOFs, como sua modificação pós-sintética e a inclusão de diferentes funcionalidades orgânicas para diversas aplicações, alguns deles, iniciais, foram particularmente importantes para o progresso dessa área. Dentre esses, está o princípio geométrico de criação, que parte de unidades de construção secundárias (SBUs) com formas rígidas, como quadrados e octaedros, em vez de nós mais simples, ligados à construção espaçadora de redes de coordenação anteriores, nas quais, átomos únicos eram ligados por ligantes de coordenação ditópicos (YAGHI et al., 2003). A Figura 16 apresenta algumas dessas SBUs e ligantes orgânicos comumente usados nas sínteses.

A abordagem de SBUs não apenas levou à identificação de topologias preferenciais (“padrão”) que poderiam ser direcionadas em sínteses projetadas, mas também foi fundamental para a obtenção de porosidade permanente em MOFs. Então, foi desenvolvido um sistema de classificação dessas estruturas chamado *Reticular Chemistry Structure Resource* (RCSR) (O’KEEFFE et al., 2008), a partir do qual foi possível definir terminologias para as estruturas variando o seu tamanho e sua natureza, sem alterar sua topologia subjacente (FURUKAWA et al., 2013).

Figura 16: Representações de SBUs e ligantes orgânicos comumente relacionados nas sínteses das MOFs. Código das cores: preto, C; vermelho, O; verde, N; amarelo, S; lilás, P; verde claro, Cl; poliedro azul, íons metálicos. AIPA, tris(4-(1H-imidazol-1-il)fenil)amina; ADP, ácido adípico; TTFTB4-,4,4',4'',4'''-([2,2'-bis(1,3-ditiolilideno)]-4,4',5,5'-tetrail)tetrabenzoato.



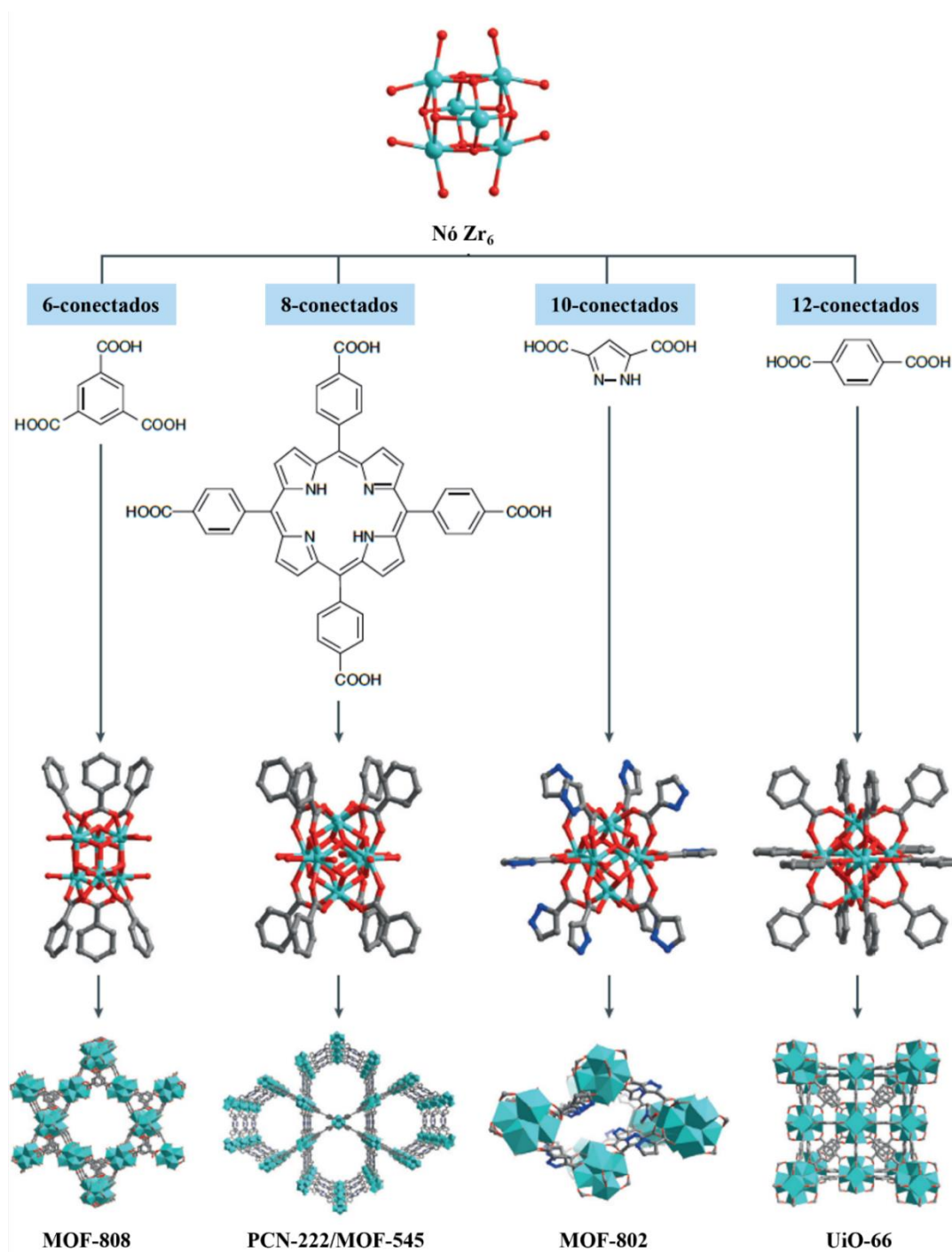
Fonte: Adaptado de Furukawa et al. (2013).

2.7. MOFs à base de zircônio (Zr-MOFs)

As MOFs à base de zircônio (Zr-MOFs) são constituídas por aglomerados inorgânicos poliatômicos contendo zircônio (Zr) e ligantes orgânicos politópicos. A diversidade estrutural desses dois componentes e as várias maneiras pelas quais eles se conectam contribuem para a variedade de estruturas em Zr-MOFs. Como mencionado anteriormente, o avanço no uso de SBU's complexas em lugar de íons metálicos simples foi um marco no desenvolvimento das MOFs. Muitos clusters de Zr isolados que foram relatados contém unidades Zr_3 , Zr_4 , Zr_5 , Zr_6 , Zr_8 , Zr_{10} e Zr_{18} . No entanto, a maioria das Zr-MOFs, como as UiOs, possuem clusters do tipo Zr_6 , ou seja, possuem a presença de 6 átomos de Zr conectados para a formação do cluster. Esse tipo de cluster ou nó, em específico, se apresenta conectado à doze moléculas do ligante orgânico e é comum ser representado na forma $[Zr_6O_4(OH)_4]^{12+}$. Em geral, eles possuem formato octaédrico e tetraédrico com faces triangulares, que, por sua vez contém a presença de grupos μ_3-O e μ_3-OH . Além disso, a presença de 12 grupos carboxilatos (referente ao ligante) completam o agrupamento para formar a estrutura da MOF (WASSON et al., 2019; WINARTA et al., 2020). A Figura 17 apresenta alguns exemplos de conexões que os clusters do tipo Zr_6 podem fazer.

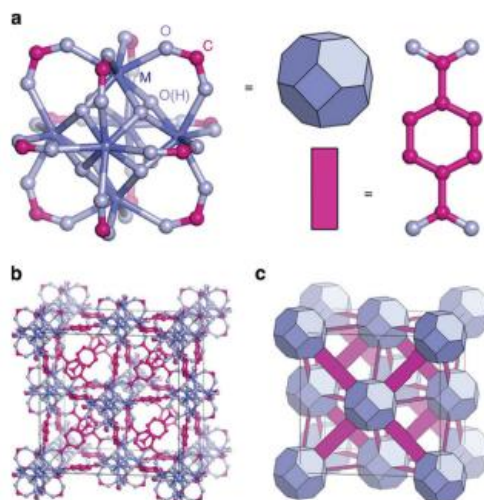
As UiOs foram reportadas pela primeira vez pelo grupo do professor Lillerud, em 2008, na Universidade de Oslo, local que deu origem ao nome destes materiais (CAVKA et al., 2008). A grande estabilidade das UiOs, comparada às de outras MOFs, é um dos principais fatores que fizeram essa MOF ser uma das mais estudadas (WASSON et al., 2019). Essa estabilidade é atribuída ao fato de o cluster metálico cuboctaédrico estar conectado a 12 pontos de coordenação do ligante. A ligação Zr-O é mais forte que as ligações do tipo C-C na estrutura e elas são as responsáveis por essa manutenção de seu formato. Além disso, seus poros ajustáveis e funcionais, devido aos defeitos na sua estrutura (seja por falta de clusters ou de ligantes, por exemplo) são outro atrativo (CLIFFE et al., 2014; WINARTA et al., 2020). A estrutura da UiO-66 está representada na Figura 18.

Figura 17: Conectividade entre nós de Zr_6 e moléculas de carboxilato associadas (ligantes orgânicos) em Zr-MOFs. Estruturas contendo 12, 10, 8 e 6 nós do tipo Zr_6 conectados estão representadas. Essa conectividade refere-se ao número de carboxilatos associados ao ligante coordenado a cada nó. As cores azul-petróleo, cinza, vermelho, e azul representam, respectivamente o Zr, C, O e N. Os átomos de hidrogênio são omitidos para maior clareza.



Fonte: Adaptado de (HOWARTH et al., 2016)

Figura 18: Descrição estrutural das MOFs UiO-66: (a) Cluster metálico de fórmula estrutural $[\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4][\text{C}_6\text{H}_4(\text{COO})_2]_6$; (b) Clusters de Zr interconectados por ligantes orgânicos na topologia fcu; (c) representação simplificada na forma de poliedro. C, O, H e M representam carbono, oxigênio, hidrogênio e o metal (zircônio). Já as cores rosa e azul representam, respectivamente, o ligante orgânico e o cluster metálico.



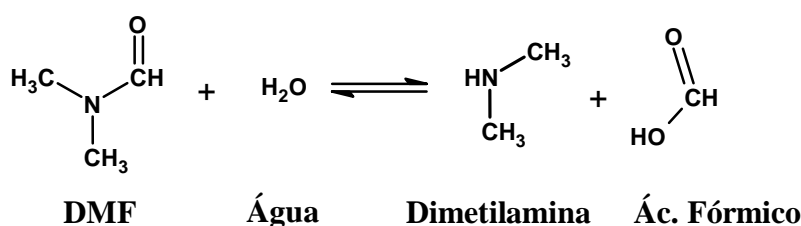
Fonte: Adaptado de Cliffe et al. (2014).

As primeiras estratégias de síntese da UiO-66 envolveram concentrações altamente diluídas de metal e ligante, sem moduladores ou agentes desprotonantes, em um solvente, particularmente dimetilformamida (DMF). A mistura era aquecida em um recipiente selado durante a noite e, depois de um determinado tempo, ocorria a cristalização. Esse sólido era, então, lavado repetidamente com DMF. Como esta foi a primeira geração de MOFs à base de Zr, havia muito a explorar em termos de ajuste fino da receita para obter os melhores atributos possíveis, bem como aprender os mecanismos por trás da síntese (WINARTA et al., 2020). Ainda sem moduladores ou agentes desprotonantes, observou-se que concentrações mais altas de metal e ligante levaram a reações rápidas, que produziram compostos na forma de gel em vez de MOFs em pó, devido à rápida nucleação e interconexão, que gerou uma rede 3D sem ordem de longo alcance, decorrente da dissociação do ligante do cluster de Zr. Esse processo, muitas vezes, resulta em um produto amorfo. Buscando contornar esta dificuldade, (SCHAATE et al., 2011) e (ZHAO et al., 2017) mostraram a importância do uso de moduladores e agentes desprotonantes, respectivamente, na síntese desses materiais.

Os moduladores (ou agentes protonantes) mais utilizados nas sínteses das Zr-MOFs são o ácido fórmico, o ácido acético, o ácido benzóico e o trifluoracetato. Esses agentes retardam a taxa de crescimento por meio da competição com o ligante pela ligação com o

cluster metálico, aumentando a ordem da rede. Outro ponto importante dos moduladores é o impacto que eles podem ter no processo de cristalização. O aumento da quantidade de ácido fórmico, por exemplo, pode deslocar o equilíbrio da reação de decomposição do DMF para a esquerda, conforme mostrado na Figura 19, e aumentar a quantidade de água no sistema. Ela, por sua vez, é essencial para suprir as necessidades de oxigênio na estrutura das SBUs (WINARTA et al., 2020).

Figura 19: Decomposição do DMF na presença de água. O aumento da quantidade de ácido fórmico no sistema pode levar ao deslocamento do equilíbrio da reação para a esquerda.

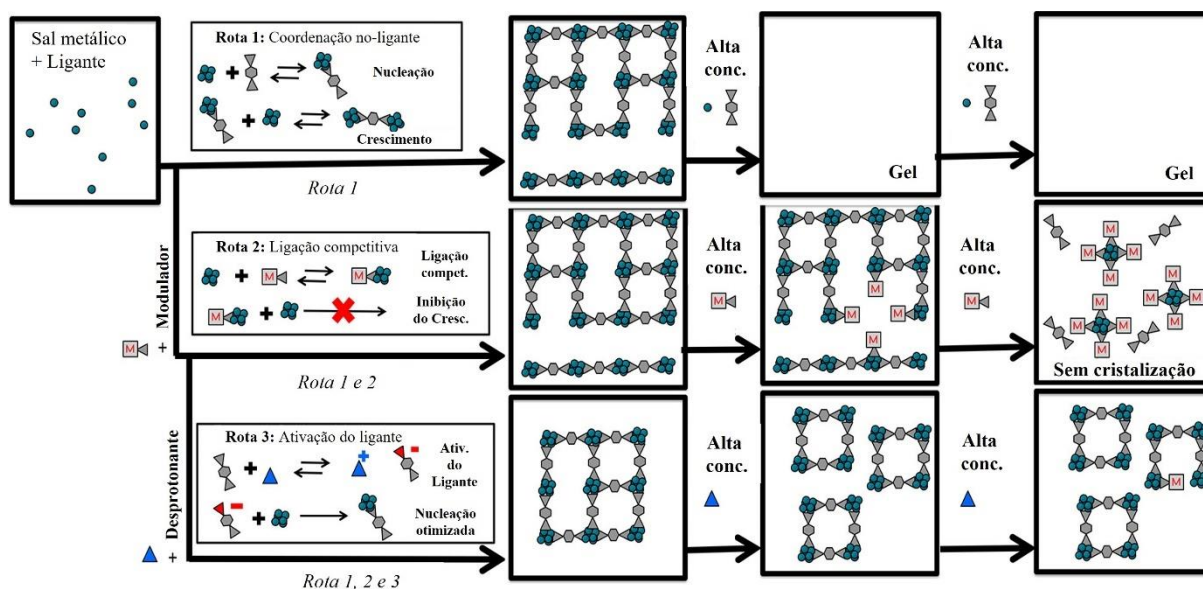


Já o agente desprotonante é utilizado para ativar os ligantes e iniciar a etapa de nucleação. Segundo Zhao et al. (2017), as bases, como as aminas, podem afetar a nucleação e, logo, o crescimento dos cristais, além da formação de defeitos de ligação ausentes dentro deles, uma vez que, com a utilização de agentes desprotonantes a etapa de nucleação é acelerada. Apesar disso, o uso de agentes desprotonantes não é prática comum nas sínteses das UiOs, uma vez que a etapa de nucleação é bastante rápida devido à forte reatividade do ligante orgânico. Por outro lado, a estratégia de co-modulação ácido/base ou modulador/agente desprotonante não apenas pode levar a novas ideias sobre os processos de cristalização da UiO-66, mas também pode fornecer uma maneira mais controlável de sintetizar as MOFs com propriedades e desempenhos desejados. A trietilamina é o agente desprotonador mais comumente utilizado. Ela remove o hidrogênio do ligante e, dessa forma, inicia a nucleação.

A Figura 20 apresenta um resumo das etapas de cristalização da UiO-66, bem como os produtos relatados referentes a cada etapa. São observadas 3 rotas distintas: a rota 1, em que o sal metálico e o ligante são adicionados a um solvente sem a presença de nenhum aditivo; a rota 2, em que o modulador é adicionado à solução contendo o sal metálico, o ligante e o solvente; e a rota 3, em que o agente desprotonante é adicionado à solução contendo o sal metálico, o ligante, o solvente e o modulador. A rota 1 mostra que uma rápida nucleação ocorre quando há o encontro desses reagentes, e, em altas concentrações do sal e do ligante,

essa reação leva à produção de um gel ao invés da MOF. Já a rota 2 leva em conta a adição do modulador, que, por sua vez, controla a etapa da nucleação, retardando-a. Porém, o uso excessivo e sem controle do modulador acarreta problemas na formação dos cristais, uma vez que há a inibição da nucleação. Finalmente, a rota 3 apresenta a atuação do agente desprotonante e do modulador, que, em conjunto, podem otimizar as etapas de nucleação e cristalização e, logo, a formação dos cristais.

Figura 20: Resumo das etapas de cristalização da UiO-66 usando 3 rotas distintas de síntese.



Fonte: Adaptado de (Winarta et al. (2020)).

Conforme comentado, a síntese da estrutura cristalina das Zr-MOFs, em especial as UiOs, pode ser afetada por diferentes fatores, dentre eles a razão dos reagentes, a utilização de agentes moduladores (SCHAATE et al., 2011) e desprotonantes (ZHAO et al., 2017). Além disso, a adição de água ou outros agentes aquosos como aditivos também podem influenciar diretamente a formação dessa MOF. Schaate et al. (2011) investigaram o efeito da água, como aditivo, na síntese de MOFs à base de Zr, particularmente a UiO-66, a UiO-67 e a UiO-68, e verificaram que a velocidade da reação está fortemente relacionada com o teor de água na síntese, sendo que quanto maior a quantidade de água adicionada, maior a velocidade da etapa de nucleação.

Em outro estudo, Katz et al. (2013) exploraram o uso de ácido clorídrico (HCl_{aq}) na síntese de MOFs do tipo UiO-66, UiO-67 e UiO-68. Eles demonstraram que o HCl concentrado aumenta a solubilidade do ZrCl_4 em DMF, acelerando a formação do produto. Segundo esses autores, o HCl neutraliza as impurezas básicas, facilitando a formação de

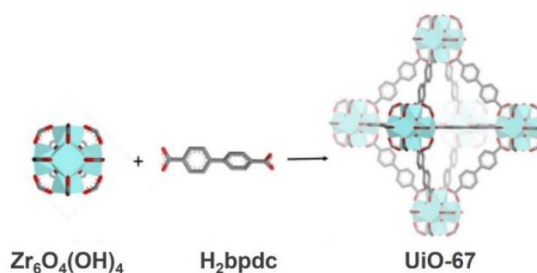
aglomerados de zircônio antes que o ligante seja anexado à estrutura. Por outro lado, Gutov et al. (2015) demonstraram que o uso do HCl como modulador afeta negativamente a cristalinidade e a porosidade do material, podendo diminuir a sua estabilidade térmica. Eles investigaram a formação de defeitos nas MOFs à base de Zr do tipo UiO, a partir do uso de diferentes moduladores, e verificaram que o número de ligantes em falta em uma Zr-MOF é determinado principalmente pela estrutura do ligante e do ácido de modulação. Shearer et al. (2016) também avaliaram a influência de diferentes moduladores na geração de defeitos na UiO-66. Eles sintetizaram a UiO-66 empregando, além de diferentes modulares, $ZrCl_4$ como fonte Zr^{4+} , razão BDC/Zr =1, DMF como solvente e temperatura de cristalização igual a $120^\circ C$, que, segundo a literatura, são as condições mais comumente utilizadas na síntese desses materiais. A concentração e acidez (pK_a) do modulador variou sistematicamente em um total de 15 sínteses de UiO-66. Os resultados destes estudos mostraram que a formação de defeitos no material elevou-se em função do aumento da concentração e/ou acidez do modulador.

2.8. UiO-67

A UiO-67 é um composto isoreticular a UiO-66, ou seja, possui a mesma topologia. Ela é uma MOF interessante, pois mantém a maioria das vantagens de UiO-66, com um benefício adicional de uma maior área superficial, além de maior tamanho de poro. Apenas para se ter uma ideia, a área superficial da primeira UiO-66 sintetizada era de $1187 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, enquanto a área da primeira UiO-67 sintetizada era de $3000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (CAVKA et al., 2008). Ela apresenta boa estabilidade térmica (em torno de $590^\circ C$) e resistência química a solventes polares e orgânicos, como álcoois, HCl, acetona, NaOH, DMF, benzeno e clorofórmio. Além disso, pode incorporar uma ampla gama de ligantes como parte de sua estrutura (HOWARTH et al., 2016; ØIEN et al., 2015; WANG et al., 2011).

A UiO-67 é uma Zr-MOF composta por clusters $Zr_6O_4(OH)_4$ e ligantes do tipo ácido 4,4-bifenil-dicarboxílico (H_2bpdC), como apresentado na Figura 21. Assim como na UiO-66, o núcleo dos clusters metálicos é composto por seis átomos de Zr^{4+} dispostos em um octaedro cujas 8 faces são alternadamente cobertas por óxidos e hidróxidos. Um adicional de 12 grupos carboxilatos (de ligantes H_2bpdC) completam o agrupamento para formar a $Zr_6O_4(OH)_4(COO)_{12}$ (CAVKA et al., 2008).

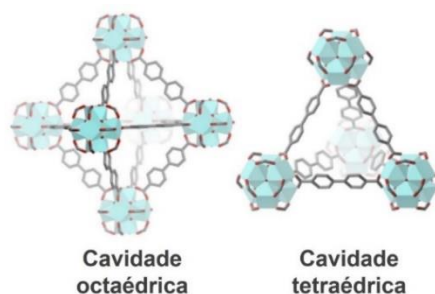
Figura 21: Estrutura da UiO-67. Átomos de carbono, oxigênio e zircônio estão representados pelas cores cinza, vermelho e azul, respectivamente.



Fonte: Adaptado de Mustafa et al. (2021).

Essa MOF tem dois tipos de cavidades de poros, as tetraédricas e octaédricas de 1,2 e 1,6 nm, respectivamente, conforme é apresentado na Figura 22. As cavidades tetraédricas compartilham suas faces com as cavidades octaédricas, que também compartilham suas faces com outras cavidades octaédricas. As características de MOFs do tipo UiO-67 as tornam materiais atraentes para serem utilizados em processos de adsorção e catálise (CHAVAN et al., 2012; GUTTERØD et al., 2020) e, em particular, suas versões funcionalizadas podem ser ainda mais interessantes para muitas aplicações devido à sua estrutura, porosidade ajustável e potencial para incluir uma ampla gama de sítios ativos, que podem ser incorporados à estrutura de forma controlada (GUTTERØD et al., 2020).

Figura 22: Cavidades octaédricas e tetraédricas que formam a estrutura da UiO-67. Átomos de carbono, oxigênio e zircônio estão representados pelas cores cinza, vermelho e azul, respectivamente.



Fonte: Adaptado de Mustafa et al. (2021).

2.9. Hf-UiO-67

Embora as MOFs baseadas em Zr tenham sido desenvolvidas pela primeira vez em 2008, foi somente em 2012 que as Hf-MOFs foram começaram a ser sintetizadas e

investigadas (BON et al., 2012). Este desenvolvimento tardio das Hf-MOFs pode ser uma consequência do fato de que a síntese solvotérmica tradicional de Zr e Hf-MOFs geralmente terminava com sólidos amorfos, mas a partir da adição de moduladores, o processo de síntese de materiais cristalinos se tornou mais eficiente. Particularmente, as Hf-UiO são compostos isoreticulares às Zr-UiO, sendo também aglomerados metálicos hexanucleares $\text{Hf}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$ interconectados por 12 grupos carboxilatos (de ligantes H_2bpdC) formando uma topologia cúbica de face centrada (GARCÍA-GARCÍA; CORMA, 2018).

Apesar de Hf e Zr terem propriedades físico-químicas semelhantes, a energia de dissociação da ligação Hf-O ($802 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) é maior do que a Zr-O ($776 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). Isso se reflete em maior oxofilicidade do Hf em relação ao Zr, implicando em um caráter ácido de Brønsted mais forte dos grupos $\mu_3\text{-OH}$ presentes no cluster desse metal metálico (ROJAS-BUZO et al., 2021). Além disso, a maior energia de separação entre Hf e O possibilita pensar que esse metal possa promover maior estabilidade ao cluster e, logo, à estrutura da UiO-67 (GARCÍA-GARCÍA; CORMA, 2018; ROJAS-BUZO et al., 2021).

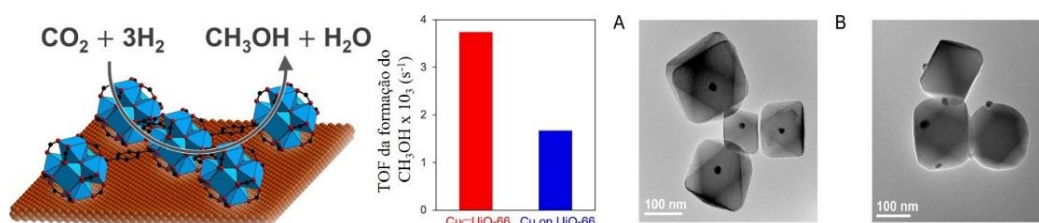
As Hf-MOFs ainda têm sido pouco exploradas na literatura. O estudo de defeitos (FIRTH et al., 2019; YOST et al., 2022) e a formação de novas topologias (BON et al., 2012; CLIFFE et al., 2014) tem sido alvos frequentes em busca de aumentar a capacidade de adsorção desses materiais (WAITSCHAT et al., 2018; XYDIAS et al., 2014).

2.10. MOFs aplicadas à hidrogenação de CO_2 para produção de álcoois

No que diz respeito a materiais voltados para a produção de metanol e álcoois superiores (C_{2+}OH), (RUNGTAWEEVORANIT et al., 2016a) relataram a síntese de catalisadores suportados na UiO-66 para a hidrogenação do CO_2 a metanol. Um dos materiais era composto por nanocristais (NCs) de Cu encapsulados na MOF, denotado de “Cu \subset UiO-66”. Já a preparação do outro material envolveu a impregnação do suporte com NCs de Cu. Esse catalisador foi denotado de “Cu on UiO-66”. Observou-se que o catalisador encapsulado (Cu \subset UiO-66) apresentou melhor desempenho catalítico na formação do metanol quando comparado ao catalisador Cu on UiO-66, conforme é possível constatar na Figura 23. Além disso, ele resultou em um TOF de formação do metanol cerca de 8 vezes superior ao do catalisador de uso industrial, composto por Cu/ZnO/ Al_2O_3 . O encapsulamento também se mostrou uma opção interessante em relação à proteção dos sítios ativos do catalisador Cu \subset UiO-66, uma vez que o material se manteve estável na reação de hidrogenação do CO_2

após 7 reusos sob as seguintes condições: 7 sccm de CO_2 /21 sccm de H_2 , pressão de 10 bar e temperatura de 175-250 °C. No mesmo estudo, avaliou-se também o efeito do suporte do catalisador na hidrogenação de CO_2 . Foram investigados diferentes tipos de MOFs (UiO-66, MIL-101 (Cr) e ZIF-8), conservando-se o Cu como sítio ativo. Constatou-se que a MOF UiO-66 foi a mais promissora, apresentando as melhores performances na hidrogenação de CO_2 a metanol.

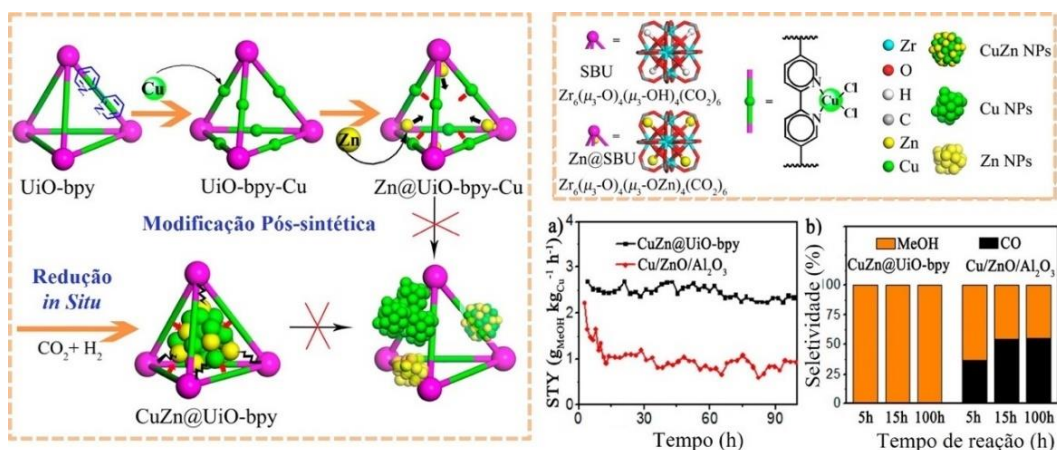
Figura 23: TOFs de formação do metanol e micrografias de transmissão do Cu@UiO-66 (a) e Cu on UiO-66 (b).



Fonte: Adaptado de Rungtaweeworant et al. (2016).

An et al. (2017) sintetizaram MOFs com NPs de Cu/ZnO_x encapsuladas para a hidrogenação de CO_2 , por meio de ancoragem com o ligante. Esse material também apresentou desempenho superior em relação ao do catalisador industrial para a produção de metanol na reação de hidrogenação de CO_2

Figura 24: Esquema da preparação da CuZn@UiO-bpy via redução *in Situ* da modificação pós-sintética e produção (a) e seletividade (b) ao metanol.



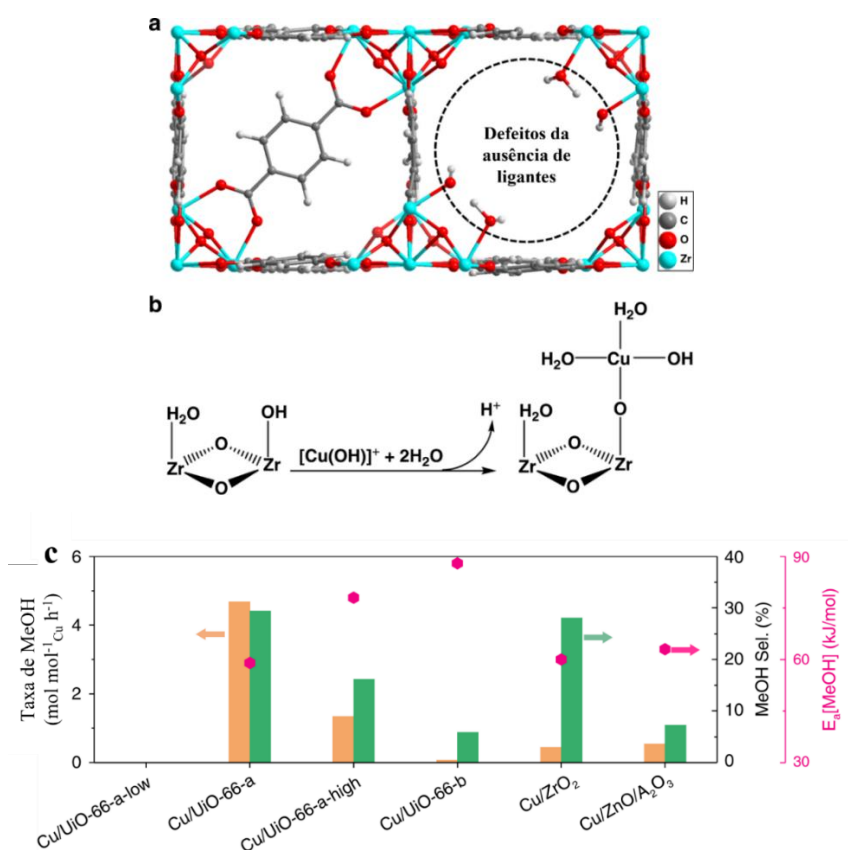
Fonte: Adaptado de An et al. (2017).

Os autores atribuíram esse resultado às fortes interações entre Cu/ZnO_x e as frações dos ligantes bpy (ácido bifenil-2,2-bipiridina-5,5-dicarboxílico), conforme é apresentado no

esquema da Figura 24, além da estabilidade das NPs, proporcionada pelas SBUs de Zr_6 , que evitaram a aglomeração e a separação de fases entre Cu e ZnO_x . Logo, conforme relatado por An et al. (2017) e Rungtaweevoranit et al. (2016), quando aplicadas na reação de hidrogenação do CO_2 tais MOFs levaram a uma redução da agregação das partículas metálica.

Uma outra forma de incorporação do Cu como sítio ativo foi utilizada por Zhu et al. (2020). Esses autores abordaram a ancoragem em nós metálicos a partir de troca iônica entre hidroxocátions de cobre ($Cu(OH)^+$) e espécies OH/OH_2 , geradas a partir de defeitos presentes no material, formados, por exemplo, pela falta de ligantes na estrutura, assim como representado na Figura 25(a). Um possível mecanismo de troca entre cátions Cu^{2+} e prótons presentes nos nós de Zr_6O_8 está representado na Figura 25(b).

Figura 25: Esquema representativo de uso de nós defeituosos para depositar espécies de Cu e desempenho catalítico de materiais selecionados. O ligante ausente na estrutura UiO-66 é substituído por duas espécies $-OH/OH_2$, que são ativas para a troca iônica envolvida na deposição do Cu nos nós de Zr_6 da MOF (a); Possível reação para deposição de Cu (troca iônica) em solução aquosa (b); Taxas de produção de metanol (MeOH) (barras laranja), seletividade de metanol (barras verdes) em catalisadores selecionados a 250 °C e 32 bar e energia de ativação (E_a , pontos rosas).

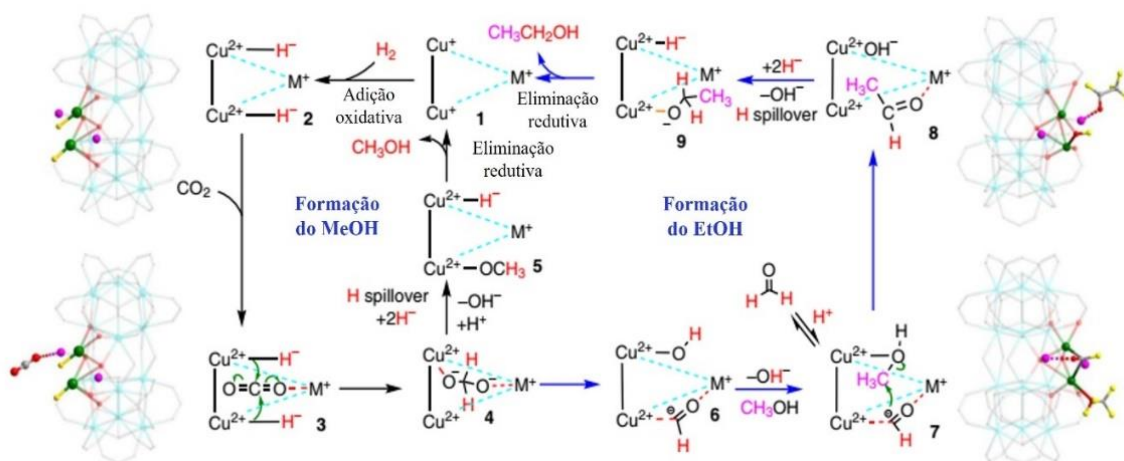


Fonte: Adaptado de Zhu et al., (2020).

Comparando o catalisador sintetizado via troca iônica (Cu/UiO-66-a) com o catalisador contendo sítios ativos de cobre depositados no suporte via impregnação (Cu/UiO-66-b) e com outros catalisadores comumente empregados nessa reação (Cu/ZrO₂ e Cu/ZnO/Al₂O₃), observa-se na Figura 25(c) que a seletividade e a taxa de produção de metanol obtidas por Zhu et al. (2020) foram mais altas para o catalisador sintetizado por troca iônica. Segundo esses autores, o CO₂ se liga aos sítios interfaciais Cu-Zr⁴⁺, que se coordenam com os átomos de carbono e oxigênio, permitindo, respectivamente a transferência parcial de elétrons do Cu para o CO₂, que é estabilizado pela coordenação dos oxigênios, carregados negativamente, e dos cátions Zr⁴⁺, favorecendo a formação desse álcool.

An et al. (2019) reportaram a síntese de Zr₁₂-MOFs como suporte de sítios de Cu₂^I para a conversão de CO₂ em etanol. Esse material apresentou uma seletividade elevada (>99%), que foi associada à natureza cooperativa dos centros de Cu₂^I, que facilitaram a ativação do H₂ e o acoplamento direto da ligação C-C a partir do metanol e espécies formil (CHO). A Figura 26 apresenta o mecanismo proposto por An et al. (2019) para a síntese do metanol e do etanol a partir da hidrogenação de CO₂ sobre catalisadores de Zr₁₂-bpdc-Cu.

Figura 26: Proposta de mecanismo de síntese de metanol e etanol a partir da hidrogenação de CO₂ sobre catalisadores de Zr₁₂-bpdc-Cu. As principais geometrias otimizadas dos intermediários também são mostradas na figura. O Cu, os átomos de M (M⁺ representa íons de metais alcalinos), C, O e H são exibidos em verde, rosa, cinza, vermelho e amarelo, respectivamente.



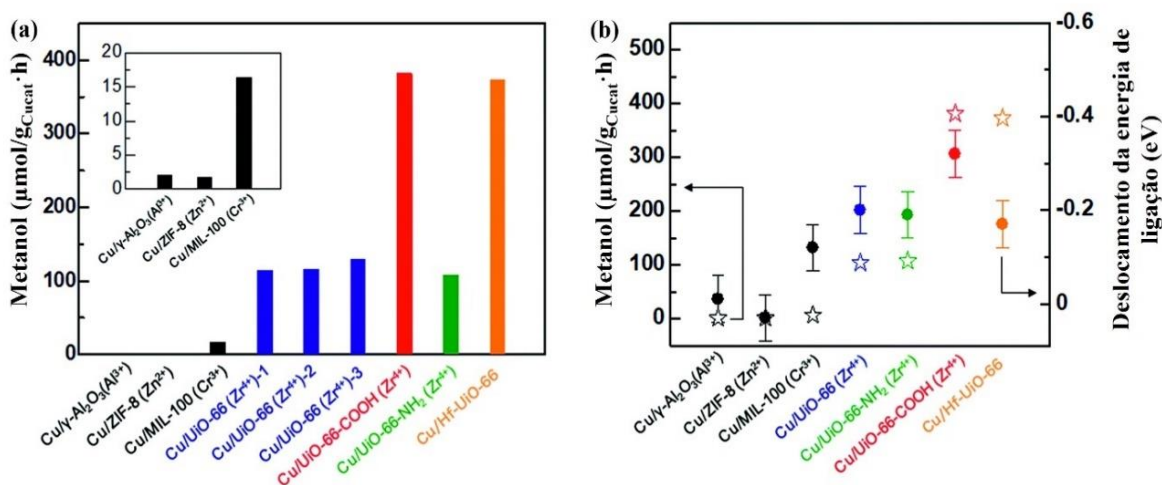
Fonte: Adaptado de An et al. (2019).

É importante destacar que neste trabalho foram empregados baixos teores de metal alcalino como promotores, gerando um ambiente rico em elétrons para o centro de Cu, o que resultou na melhoria da performance do material. Devido a esse efeito positivo no desempenho dos catalisadores, esses metais alcalinos, futuramente, também foram alvo de estudo nesse trabalho. É provável que o ciclo catalítico prossiga por meio de adição oxidativa bimetalica para ativar o H₂, seguida de hidrogenação de CO₂ a metanol e, então, o acoplamento de metanol e espécies de CHO para formar oxigenados C₂₊. Dessa forma, a reação seria iniciada pela ativação do H₂ em sítios bimetalicos de Cu^I₂ para formar (Cu²⁺-H⁻)₂, etapa 2, seguida pela hidrogenação de CO₂ para metanol e espécies de CHO, etapas 3, 4 e 6. A etapa crítica da formação da ligação C-C ocorreria por meio de um ataque nucleofílico no carbono do CH₃OH por um CHO que pode ser estabilizado por um cátion de metal alcalino (etapas 7 e 8). Nesta proposta, os sítios Cu^I₂ seriam regenerados por eliminação redutiva bimetalica formando MeOH, EtOH ou H₂O (etapa 9).

Conforme já comentado, a água tem sido investigada como fonte de hidrogênio para a reação de hidrogenação de CO₂ em catalisadores mássicos de cobre e em Cu/ZnO/Al₂O₃ recentemente no nosso grupo de pesquisa (CALDEIRA, 2022; DA SILVA et al., 2023; SILVA, 2020), tendo sido observado a produção de álcoois sob pressão atmosférica. Por outro lado, até o presente momento, não foram relatados na literatura trabalhos sobre a hidrogenação catalítica de CO₂ em MOFs, aplicando-se água como fonte de hidrogênio. Tendo em vista essa lacuna e o fato de a água ser empregada em diversos trabalhos como uma espécie de promotor nas reações de hidrogenação, conforme foi abordado no tópico 2.5, esse trabalho busca utilizá-la como fonte de hidrogênio exclusiva na reação e tenta avaliar os seus benefícios frente ao uso do H₂ na reação. Além disso, resultados de trabalhos prévios, em que MOFs foram aplicadas à reação de hidrogenação de CO₂, mostram que esses materiais podem minimizar alguns entraves da reação, visto que eles possibilitam a redução da aglomeração do sítio ativo, mantendo a estabilidade catalítica por meio do encapsulamento das partículas metálicas, e favorecem o acoplamento da ligação C-C, necessário à formação do etanol. Em geral, esses trabalhos utilizam altas pressões, que resultam naturalmente em maiores produtividades, devido à contração de volume inerente da reação de hidrogenação de CO₂ a etanol. O estudo da reação sob pressão atmosférica também é considerado no presente trabalho, haja vista a simplicidade do processo e o objetivo de identificar os catalisadores mais promissores em condições brandas de hidrogenação. Os trabalhos de Kobayashi et al. (2019) e Gutterød et al. (2020) também desviam um pouco da premissa do uso de altas pressões nas reações de hidrogenação de CO₂.

Kobayashi et al. (2019) realizaram reações em fluxo contínuo em reator de leito fixo e pressão próxima à atmosférica, 2 bar. Esses autores avaliaram diferentes suportes na reação de hidrogenação de CO_2 usando razão de $\text{H}_2/\text{CO}_2/\text{He}$ de 5/1/1 e temperatura de 220 °C. Dentre os suportes investigados, eles constataram que a UiO-66 foi o mais ativo, com o catalisador Cu/Zr-UiO-66 produzindo metanol a uma taxa 70 vezes maior do que a do catalisador Cu/g- Al_2O_3 . Além disso, a partir de análises de XPS, foi possível concluir que o deslocamento da energia de ligação, comum às MOFs, proporcionou melhores atividades catalíticas na hidrogenação de CO_2 a metanol, sendo possível visualizar na Figura 27 uma clara correlação entre a transferência de carga e a quantidade de metanol produzido. Particularmente, comparando-se a Zr-UiO-66 com análogos, como a Zr-UiO-66- NH_2 e a Zr-UiO-66-COOH, o maior deslocamento da energia de ligação foi observado para a Zr-UiO-66-COOH, que levou à maior taxa de síntese de metanol ($314,3 \mu\text{mol g}_{\text{Cu}} \cdot \text{h}^{-1}$). Por fim, ao substituir o centro metálico de Zr^{4+} da UiO-66 por Hf^{4+} , a taxa de produção do metanol foi triplicada, sendo comparável com a da Zr-UiO-66-COOH, apesar do menor deslocamento da energia de ligação. Segundo os autores, isso ocorre porque o deslocamento da energia de ligação do Hf 4f é considerado relativamente menor que o do Zr 3d, devido à mudança de valência.

Figura 27: Síntese do metanol por meio da reação de hidrogenação de CO_2 sobre catalisadores de Cu em diferentes suportes.

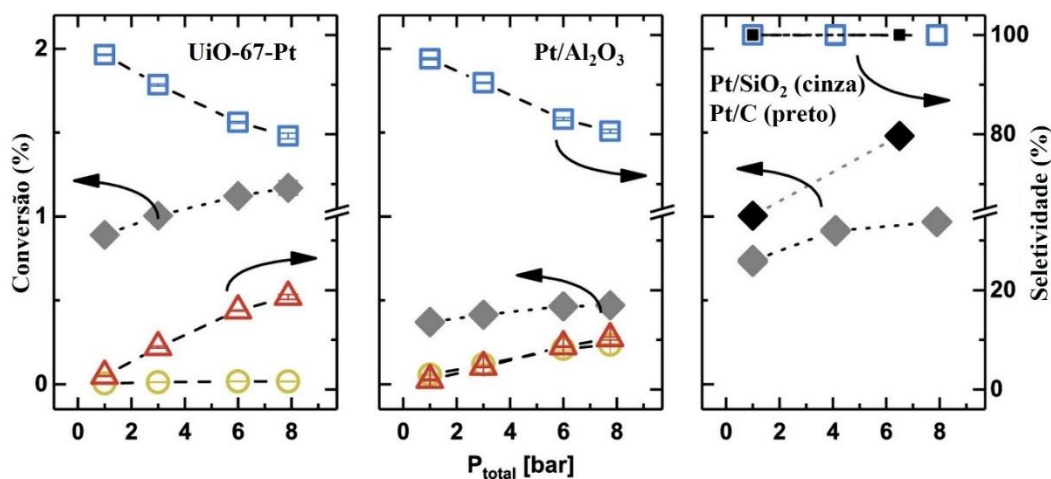


Fonte: Adaptado de Kobayashi et al. (2019).

Em um estudo recente, Gutterød et al. (2020) aplicou NPs de Pt incorporadas a UiO-67 na reação de hidrogenação de CO_2 , em pressões entre 1-8 bar e temperatura de reação de 170°C, alimentada por uma corrente com razão $\text{CO}_2/\text{H}_2/\text{inerte}$ igual a 1/6/3. Observou-se a

formação de CO, CH₄ e metanol como produtos reacionais. Com o aumento da pressão de 1 bar para 8 bar, verificou-se um aumento da seletividade de 3% para 19 % de metanol, enquanto nas mesmas condições catalisadores à base de Pt/SiO₂ não se apresentaram seletivos ao metanol. Estes dados são mostrados na Figura 28. Usando modelagem com DFT e infravermelho, foi possível concluir que a interface gerada entre as NPs de Pt e os defeitos em clusters de Zr é a responsável pela formação de metanol. Esse trabalho é um bom exemplo de que mesmo em condição de pressões próximas a atmosférica há a possibilidade de produção de álcoois em MOFs. A Tabela 4 resume alguns dos principais desempenhos catalíticos de MOFs, apresentados nesse tópico, e de outros catalisadores empregados na reação de hidrogenação do CO₂, bem como as suas condições de reação.

Figura 28: Conversão de CO₂ e seletividade da reação de hidrogenação de CO₂ sob pressões entre 1–8 bar e T = 170 °C. (Esquerda) UiO-67-Pt, (Meio) Pt/Al₂O₃ e (Direita) Pt/SiO₂ (cinza e azul) e Pt/C (preto). CO, CH₄, e CH₃OH são, respectivamente, quadrados, círculos e triângulos.



Fonte: Adaptado de Gutterød et al. (2020).

Tabela 4: Desempenhos catalíticos de catalisadores aplicados na hidrogenação de CO₂.

Catalisador	Condições reacionais	Conversão de CO ₂ (%)	Seletividade (%)			Produtividade		Referência	
			EtOH	MeOH	CO	EtOH	MeOH		
Catalisadores à base de Pt, Pd	Pt/Co ₃ O ₄	20 mg, 200 °C, 80 bar, 15 h, H ₂ /CO ₂ = 3, H ₂ O/ e DMI como solventes (reação em batelada)	-	82,5	-	-	0,51 mmol gcat ⁻¹ h ⁻¹	-	(HE et al., 2016)
	UiO-67-Pt	170 °C, 1-8 bar, 15 h, H ₂ /CO ₂ /He = 6/1/3 (reator de leito fixo)	<2	-	3-19	95,8-79,4	-	-	(GUTTERØD et al., 2020).
Catalisadores à base de Cu	Cu/ZnO/Al ₂ O ₃	0,1-0,4 g; 250 °C; 10 bar; 1 h; 7 sccm CO ₂ /21 sccm H ₂ (reação em leito fixo)	13	-	39	61	0	-	(RUNGTAW EEVORANI T et al., 2016a)
	Cu@UiO-66	H ₂ (reação em leito fixo)	<1	13,32	100	0	0	-	
	Cu/ZnOx@UiO-bpy	0,3 g; 250 °C; 40 bar; 30 h; H ₂ /CO ₂ =3, (reação em leito fixo)	7,2	-	100	-	0	1,97 g _{MeOH} kg _{Cu} ⁻¹ h ⁻¹)	(AN et al., 2017)
	Zr ₁₂ -bpdccuCs	10 mg; 100 °C; 20 bar; 10 h;	96	>99	<1	<1	87,9 mmol gcat ⁻¹ h ⁻¹	<0,1 mmol gcat ⁻¹ h ⁻¹	(AN et al., 2019)
	UiO-67-Cu	H ₂ /CO ₂ = 3, THF como solvente (reação em batelada)	-	0	-	-	-	3 mmol gcat ⁻¹ h ⁻¹	
	Zr ₁₂ -bpdccuLi		50	66,3	32	-	36,2 mmol gcat ⁻¹ h ⁻¹	17,4 mmol gcat ⁻¹ h ⁻¹	

Cu/ZIF	0,3 g; 220 °C; 2 atm, 10 h; 20 sccm CO ₂ /100 sccm H ₂ / 20 sccm He (reator de leito fixo)	-	-	-	-	-	1,8 μmol g _{Cu} ⁻¹ h ⁻¹	(KOBAYAS HI et al., 2019)
Cu/MIL-100		-	-	-	-	-	7,2 μmol g _{Cu} ⁻¹ h ⁻¹	
Cu/Zr-UiO-66		-	-	-	-	-	114,2 μmol g _{Cu} ⁻¹ h ⁻¹	
Cu/Hf-UiO-66		-	-	-	-	-	373,2 μmol g _{Cu} ⁻¹ h ⁻¹	
Cu/UiO-66-a	36 mg; 250 °C; 32 bar; 30 h; H ₂ /CO ₂ =3 (reação de leito fixo)	<5	0	29,6	~70	0	4,7 mol mol _{Cu} ⁻¹ h ⁻¹	(ZHU et al., 2020)
Cu/UiO-66-b			0			0	0,07 mol mol _{Cu} ⁻¹ h ⁻¹	
Cu/ZrO ₂			0	28,1	71,9	0	0,4 mol mol _{Cu} ⁻¹ h ⁻¹	

Fonte: Adaptado de Rungtaweeworanit et al. (2016), He et al. (2016), Bai et al. (2017) An et al. (2017), An et al. (2019), Kobayashi et al. (2019), Gutterod et al. (2020) e Zhu et al. (2020).

2.10. Hidrogenação do CO₂ com vapor de água

Na hidrogenação catalítica do CO₂, o H₂ molecular é usualmente a fonte de hidrogênio usada na reação. Já na rota eletroquímica de redução de CO₂, a água atua como fonte de hidrogênio e um dos principais entraves da rota catalítica, o acoplamento da ligação C-C, ocorre em temperatura e pressão ambiente (DUTTA et al., 2020). A água é o subproduto da reação de hidrogenação do CO₂, cujo excesso, em condições reacionais de altas pressões e temperaturas, pode resultar na desativação dos catalisadores Cu-ZnO, por exemplo. Por outro lado, alguns estudos têm mostrado que o subproduto água pode também ter um efeito positivo ou mesmo participar da via de formação de CH₃OH a partir da hidrogenação do CO₂ (JIANG et al., 2020). A água tem sido relatada na literatura como um auxiliar ou ainda como um promotor na reação de hidrogenação catalítica do CO₂ (XU et al., 2020). Na literatura, simulações e cálculos teóricos aplicando DFT tem auxiliado no entendimento do papel da água no ambiente reacional ou ainda na estabilização de CO₂ e/ou intermediários da reação. Exemplos disso são os trabalhos de Zhao et al. (2011), Nie et al. (2018) e Sun et al. (2019).

Zhao et al. (2011) propuseram um mecanismo de hidrogenação de CO₂ em Cu (111) baseado em cálculos de DFT, em que o CO₂ é hidrogenado indiretamente por uma molécula de H₂O próxima à superfície para formar o intermediário “trans-COOH*”. Na presença de H₂O, este caminho se mostrou cineticamente mais favorável do que o que leva ao formiato, por meio de uma etapa única de transferência de hidrogênio. O intermediário “trans-COOH*”, por sua vez, foi convertido, após algumas etapas, em metanol.

Nie et al. (2018) estudaram o efeito da água na superfície do PdCu (111), combinando DFT e estudos experimentais e observaram que a água é capaz de afetar química e energeticamente a superfície do catalisador. De acordo com os resultados experimentais, que foram consistentes com os cálculos de DFT, a formação de CO a partir de CO₂, por meio da RWGS, ocorre mais rapidamente do que a de metanol e mesmo uma pequena quantidade de água (concentrações variando entre 0,03 e 0,1 mol %), produzida *in situ* a partir da RWGS e da reação de formação de metanol, pode acelerar a conversão de CO₂ em metanol, reduzindo as barreiras cinéticas para as etapas de formação da ligação O-H e aumentando o TOF. O efeito promotor da água na síntese de metanol foi confirmado nestes estudos pela adição de água na corrente de alimentação do reator catalítico.

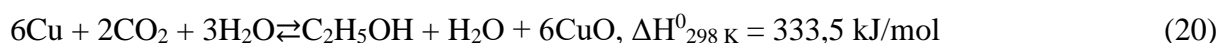
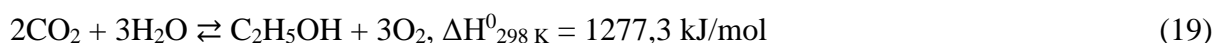
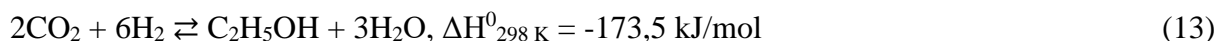
Mais recentemente, Sun et al. (2019) investigaram o papel da água na hidrogenação de CO₂ sobre Cu (211) com cálculos de DFT. Eles compararam a reação de hidrogenação de

CO₂ usando o H₂, com a reação usando H₂ e água e verificaram que a energia de ativação da reação contendo água na etapa de hidrogenação, por meio da transferência de hidrogênio a partir de H₂O*, é significativamente menor do que a hidrogenação por H* atômico. Porém, mesmo considerando uma fraca adsorção de H₂O em Cu (211), eles puderam constatar que a transferência de hidrogênio pela H₂O ainda é energeticamente mais favorável que o da hidrogenação atômica. Esses autores avaliaram a influência da água pelas duas rotas, COOH* e HCOO*. E constataram que a água reduz, de forma mais significativa, as barreiras de ativação de intermediários na rota COOH*. Especialmente a hidrogenação do CO₂* para COOH*, promovendo a RWGS. Além disso, as três etapas elementares de hidrogenação (CO₂*→COOH*, HCOO*→HCOOH* e CH₃O*→CH₃OH*) seriam energeticamente beneficiadas com a ajuda de H₂O*, porém esse beneficiamento não seria suficiente para aumentar o TOF do metanol. Apesar da água facilitar a taxa da via COOH* em direção ao CO não foi constatado alteração significativa do produto por essa mesma rota.

Em todos os trabalhos teóricos mencionados acima, a água foi considerada como uma espécie de promotor nas reações de hidrogenação. Apesar desses indícios, há poucos trabalhos na literatura que utilizam a água exclusivamente como fonte de hidrogênio na reação. Um deles é o trabalho de Zhao et al. (2018), que avaliou o efeito do plasma, além da água como fonte de hidrogênio, na hidrogenação do CO₂ para obtenção de etanol usando Cu/ZnO/Al₂O₃ como catalisador. Eles realizaram uma adaptação de forma que uma corrente de CO₂ carresse vapor de água até o reator, que, por sua vez, possuía eletrodos para que fosse possível a geração do plasma a partir de descargas elétricas durante a reação. Os resultados mostraram que, na presença do catalisador e de plasma, a formação de etanol foi promovida de forma seletiva. Quando utilizaram apenas o catalisador de cobre nesse sistema, obtiveram 3,02 μmol/g_{cat}.h de etanol, mesmo à pressão atmosférica e temperatura mínima de 160 °C, e verificaram um aumento dessa produtividade para 7,60 μmol/g_{cat}.h quando empregaram a temperatura de 300 °C. Estes resultados mostram que a água pode ser usada como fonte exclusiva de hidrogênio na reação, o que torna interessante a investigação da superfície, dos intermediários e do mecanismo reacional em condições de hidrogenação de CO₂ com água.

Partindo da ideia do carreamento de vapor de água pelo CO₂, mais recentemente, Silva et al. (2023) investigaram a reação de hidrogenação de CO₂ a álcoois em catalisadores de cobre à pressão atmosférica. Neste trabalho, os autores usaram água deuterada e mostraram pela técnica de ressonância magnética nuclear que a água atua como espécie doadora de hidrogênio para a reação que resulta na formação de álcoois. Do ponto de vista

termodinâmico, a variação de entalpia da reação direta de hidrogenação de CO₂ com água é de $\Delta H^0_{298\text{ K}} = 1277,3$ kJ/mol (Eq. 13), enquanto a da hidrogenação de CO₂ com H₂ é de $\Delta H^0_{298\text{ K}} = -173,5$ kJ/mol (Eq. 14). Dadas as condições amenas empregadas naqueles estudos, incompatíveis com a alta energia requerida na reação direta de hidrogenação de CO₂ com água, os autores consideraram a hipótese de que a reação de hidrogenação com a água poderia ocorrer em duas etapas, cuja reação global é apresentada na Eq. 20.



Neste processo, que envolve um $\Delta H^0_{298\text{ K}} = 333,5$ kJ/mol, há oxidação do cobre, além da hidrogenação de CO₂ a etanol, durante a reação com a água. Adicionalmente, no mesmo trabalho, Silva et al. (2023), os autores verificaram por DRIFTS que o uso da água na reação também auxilia na adsorção e estabilização de intermediários da reação, como o CO, favorecendo o acoplamento C-C e a formação de etanol.

Mais recentemente, Caldeira (2022), dando continuidade aos trabalhos iniciados por Silva et al. (2023), aplicaram H₂, ao invés do vapor de água, na reação de hidrogenação de CO₂ em materiais de cobre parcialmente oxidados. Eles observaram uma melhora na produtividade aos álcoois em relação ao catalisador contendo apenas cobre metálico, indicando, portanto, que diferentes espécies de cobre são necessárias para intensificar a produção de álcoois. Estes resultados reforçam a hipótese de que a reação de hidrogenação de CO₂ a etanol, empregando água, pode, de fato, ocorrer em duas etapas (Eq. 20) e, além disso, que o óxido de cobre formado pode auxiliar na produção de etanol, juntamente com o cobre metálico. Entretanto, é importante salientar que, segundo a reação proposta, este processo está limitado pelos sítios de cobre metálico, que são continuamente oxidados pela água. Nesta direção, seria interessante que estudos futuros considerassem a necessidade de reativação intermitente dos catalisadores. Os estudos discutidos nesta seção abrem portas para a exploração de novas possibilidades de pesquisas relacionadas com a obtenção de etanol a partir da hidrogenação de CO₂ com o auxílio da água como fonte de hidrogênio, que podem incluir o desenvolvimento de novos materiais, como por exemplo os baseados em estruturas metalorgânicas.

3. OBJETIVOS

Os objetivos deste trabalho envolvem a síntese de estruturas metalorgânicas e sua aplicação, em pressão atmosférica, na reação de hidrogenação do CO₂, usando H₂ e H₂O como correagentes, para a produção de álcoois, especialmente o etanol.

3.1. Objetivos específicos

- ❖ Sintetizar MOFs do tipo UiO-67 com diferentes centros metálicos de Hf, Zr e Hf/Zr;
- ❖ Modificar as MOFs sintetizadas para a adição de sítios ativos de Cu, utilizando diferentes sais precursores;
- ❖ Caracterizar os materiais, buscando verificar a formação e manutenção da estrutura cristalina e a compreensão da relação entre suas propriedades e seus desempenhos catalíticos;
- ❖ Avaliar cataliticamente o impacto de diferentes precursores e cargas de Cu na produtividade dos álcoois;
- ❖ Investigar o impacto da alteração de parâmetros reacionais na formação dos álcoois:
 - ✓ Influência da fonte de hidrogênio, empregando diferentes razões H₂O/CO₂ e H₂/CO₂;
 - ✓ Temperatura;
 - ✓ Tempo de reação.
- ❖ Avaliar o impacto da temperatura de ativação dos catalisadores na produção de álcoois;
- ❖ Comparar o desempenho da MOF mais promissora com o de diferentes catalisadores, comumente investigados, na produção de álcoois sob mesmas condições reacionais.

4. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

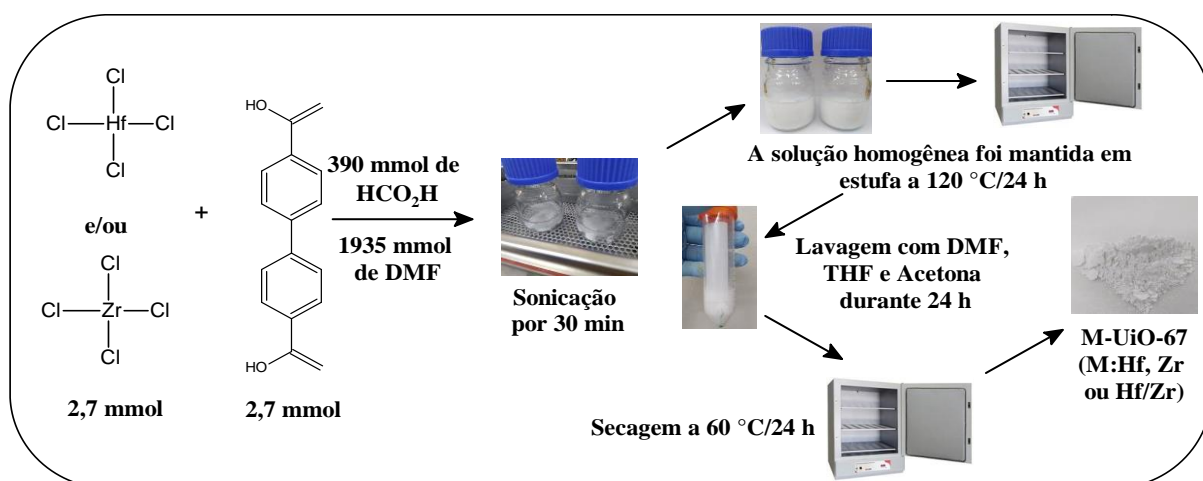
Neste tópico estão inclusos os procedimentos experimentais acerca de sínteses da UiO-67, contendo centros metálicos de háfnio (Hf) ou zircônio (Zr); adição de cobre via troca iônica e por impregnação úmida; adição do potássio (K) como promotor ao catalisador contendo cobre; descrição das técnicas de caracterização utilizadas; e, finalmente, descrição das reações catalíticas de hidrogenação de CO₂, realizadas em pressão atmosférica, usando, nesse primeiro momento, H₂ como correagente. A lista de reagentes, planilhas de síntese dos catalisadores, caracterizações e cálculos adicionais, cromatogramas e curvas de calibração encontram-se nos apêndices A, B, C, D e E.

4.1. Síntese das MOFs do tipo UiO-67 contendo centros metálicos de Zr e/ou Hf

A síntese da UiO-67 foi baseada na metodologia de An et al, (2019). Inicialmente, empregou-se uma composição molar de 0,018 mmol de ZrCl₄:0,018 mmol de H₂bpdc:2,6 mmol de HCOOH:12,9 mmol de DMF. Realizou-se um aumento de escala de síntese de 150 vezes em relação à metodologia inicial, com o intuito de se obter uma maior produção de MOF por síntese, além de avaliar a reprodutibilidade do método em uma escala maior. Nestas sínteses, utilizou-se uma composição molar de 2,7 mmol de ZrCl₄:2,7 mmol de H₂bpdc:390 mmol de HCO₂H:1935 mmol de DMF. Em um frasco com capacidade de 250 mL, foram adicionados o cloreto de zircônio (IV) (ZrCl₄, 0,6292 g), o ligante orgânico ácido 4,4-bifenildicarboxílico (H₂bpdc, 0,6540 g), o solvente dimetilformamida (DMF, 150 mL) e, em seguida, o ácido fórmico (HCO₂H, 14,71 mL), que atua como o modulador da síntese. Foi utilizado um banho ultrassônico para que essa mistura fosse homogeneizada até que todos os sólidos fossem dissolvidos na solução (~30 min). A solução homogeneizada foi levada à estufa a 120 °C por 48 h para a formação da estrutura da UiO-67. Após esse período, o material formado foi separado por meio de centrifugação (10000 rpm, 5 min) e lavado sequencialmente com DMF (15 mL), tetrahidrofurano (THF) (15 mL) e acetona (15 mL) por 3 vezes cada, de forma estática, por um período de 24 h. O sólido resultante foi seco em estufa a 60 °C por 24 h. As sínteses de MOFs com a substituição total ou parcial do nó metálico de zircônio (Zr⁴⁺) por háfnio (Hf⁴⁺) foram feitas de forma similar à síntese realizada com Zr. Para a síntese de Hf-UiO-67, o HfCl₄ (0,86481 g), o ligante H₂pbdc, seguidos do DMF e, por fim, o HCO₂H foram adicionados a um frasco mantendo a proporção molar anteriormente citada (2,7 mmol de HfCl₄ : 2,7 mmol de H₂pbdc : 390 mmol de HCO₂H : 1935 mmol de DMF). Em

seguida, houve uma homogeneização da mistura em um banho ultrassônico e a solução foi, então, levada à estufa a 120 °C por 48h para a formação da estrutura da MOF. Após esse período, o material formado também foi separado por centrifugação e, em seguida, lavado sequencialmente com DMF, THF e acetona, repetindo-se o procedimento realizado na síntese da Zr-UiO-67. Então, o sólido resultante foi seco em estufa a 60 °C por 24 h. A síntese de Hf/Zr-UiO-67 também seguiu o mesmo procedimento experimental, porém, além da adição de HfCl₄ (0,4324 g) houve a adição de ZrCl₄ (0,3146 g), mantendo uma proporção molar de Hf/Zr =1 e a seguinte proporção molar entre os reagentes: 1,35 mmol de HfCl₄ : 1,35 mmol de ZrCl₄ : 2,7 mmol de H₂bpdC : 390 mmol de HCO₂H : 1935 mmol de DMF. Todas as sínteses apresentaram um rendimento mássico próximo a 60%. A Figura 29 ilustra algumas das etapas envolvidas na síntese da UiO-67.

Figura 29: Esquema de algumas das etapas envolvidas na síntese da UiO-67.



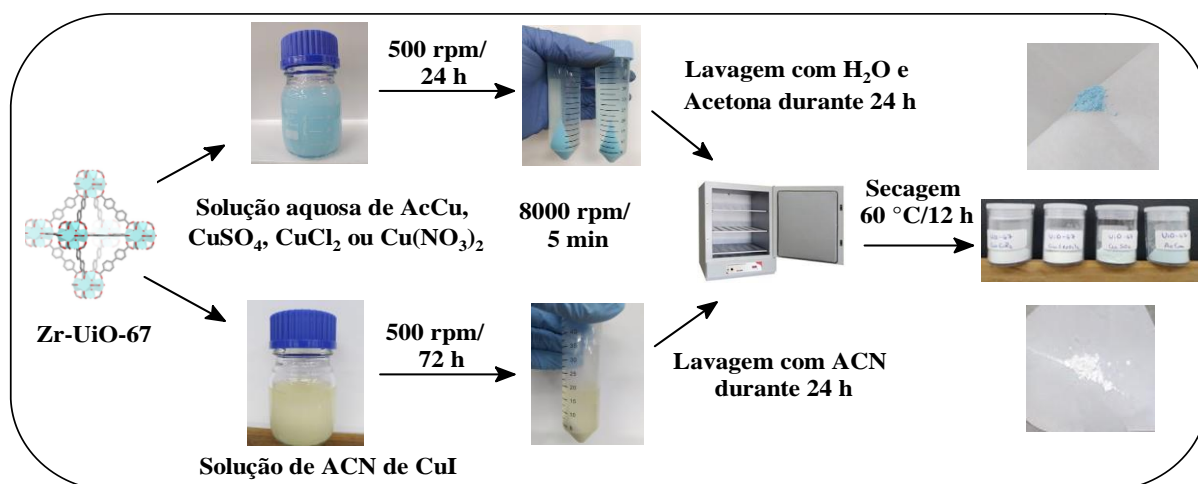
4.2. Síntese dos catalisadores Cu/UiO-67 por troca iônica

Nesta etapa, foi realizada a síntese dos catalisadores Cu/UiO-67 por troca iônica. Como o uso de diferentes sais precursores de cobre têm sido relatados pela literatura para a síntese de catalisadores para diversas aplicações (AN et al., 2017; NICKERL et al., 2014), optou-se por verificar, inicialmente, a influência desses sais precursores tanto nas características estruturais da MOF sintetizada quanto também em termos da produtividade de álcoois. Acetonitrila (ACN) e água deionizada foram utilizadas como solvente, a depender da solubilidade de cada sal precursor utilizado. Inicialmente, adicionou-se a Zr-UiO-67 em uma solução de ACN ou solução aquosa dos sais precursores de cobre investigados. A concentração de cada sal de cobre nas soluções foi de 0,03 mol.L⁻¹ e foi utilizado, a priori,

uma carga teórica mássica de cobre de 20% em relação à MOF. A incorporação de cobre na estrutura da UiO-67, empregando-se iodeto de cobre (CuI), foi baseada na metodologia descrita por Baek et al. (2018). O CuI foi adicionado a um frasco contendo 80 mL de ACN. Essa solução foi mantida sob agitação (500 rpm), em temperatura ambiente, até estar homogênea. Em seguida, a Zr-UiO-67 (0,6 g) foi adicionada à solução de ACN e CuI, mantendo-se a agitação por 72 h. O material foi separado por centrifugação e lavado durante 24 h em três ciclos de adição de 20 mL de ACN, com agitação da suspensão por 8 h, seguida por centrifugação. Por fim, o material lavado foi seco em estufa a 60 °C por 24 h.

A incorporação dos outros precursores foi baseada nas metodologias descritas por Nickerl et al. (2014) e Zhu et al. (2020). Inicialmente, a UiO-67 (0,6 g) foi adicionada a 80 mL de uma solução aquosa de acetato de cobre (AcCu), sulfato de cobre (CuSO₄), cloreto de cobre (CuCl₂) ou nitrato de cobre (Cu(NO₃)₂). Cada uma das suspensões foi mantida sob agitação (500 rpm) em temperatura ambiente por 24 h. Em seguida, elas foram acondicionadas em três frascos, e o material foi separado por centrifugação e lavado, também durante 24 h. Água deionizada e acetona foram utilizadas para a lavagem. Primeiro, adicionou-se 30 mL de água deionizada ao sólido contido em cada frasco e, a seguir, centrifugou-se a mistura. Esse ciclo foi repetido três vezes. Depois, foram adicionados 30 mL de acetona em cada um dos frascos, que foram mantidos em repouso por 8h, e, então, o material foi centrifugado. Esse procedimento também foi repetido três vezes. Por fim, o material lavado foi seco em estufa a 60 °C por 24 h para a obtenção dos catalisadores AcCu /UiO-67, CuS /UiO-67, CuNit/UiO-67, CuCl/UiO-67 e CuI/UiO-67. A Figura 30 apresenta algumas das etapas envolvidas nesse processo.

Figura 30: Esquema das etapas envolvidas na metalização da UiO-67 com diferentes precursores de cobre.



O estudo da variação da carga teórica de Cu foi realizada com o catalisador UiO-AcCu e, logo, o AcCu como sal precursor. Ele ocorreu de forma semelhante à etapa de adição de 20% de carga teórica, se diferenciando apenas quanto à concentração da solução aquosa do sal precursor, e, logo a massa do sal de cobre adicionado durante esta etapa. As cargas teóricas de Cu variaram entre 5-60%.

4.3. Síntese de catalisadores de Cu/UiO-67 por impregnação úmida

A síntese do catalisador Cu/UiO-67 também foi realizada por meio de impregnação úmida (Cu/UiO-67-IP) a fim de comparação com a metodologia da troca iônica. Nessa rota, 0,6 g da MOF Zr-UiO-67 foi adicionada a um béquer contendo 10 mL de uma solução aquosa de AcCu ($0,05 \text{ mol.L}^{-1}$), equivalendo à carga teórica mássica de 5% de Cu em relação à MOF. Essa solução foi mantida sob agitação magnética (500 rpm) e aquecida em banho de glicerina ($\sim 80 \text{ }^\circ\text{C}$), para homogeneização do cobre na estrutura da MOF e remoção do excesso de solvente da solução. Em seguida, esse material foi levado à estufa para secagem a $80 \text{ }^\circ\text{C}$ por 24 h. Finalmente, ele foi calcinado em fluxo de N_2 na temperatura de $200 \text{ }^\circ\text{C}$ por 4 h e rampa de 5°C.min^{-1} , para retirada de solvente e acetato remanescentes.

4.4. Síntese de catalisadores de Cu/UiO-67 promovidos com K

A síntese dos catalisadores Cu/UiO-67 promovidos com potássio (K) foi realizada por meio de impregnação incipiente úmida do promotor no catalisador Cu/UiO-67, sintetizado via troca iônica (contendo carga teórica de 5% de Cu). Cerca de 1 mL de uma solução de acetato de potássio ($0,08 \text{ mol.L}^{-1}$) foi adicionada a 0,3 g desse catalisador, havendo a formação de uma pasta, que após ser homogeneizada, foi seca em estufa a $80 \text{ }^\circ\text{C}$ por 24 h. Esse material foi ativado, em fluxo de nitrogênio (N_2) durante 4h na temperatura de $200 \text{ }^\circ\text{C}$, com rampa de $5 \text{ }^\circ\text{C.min}^{-1}$, para a retirada do precursor do promotor utilizado. A carga teórica mássica de K foi de 1% em relação ao catalisador.

4.5. Síntese de catalisadores de CuO/ZnO/Al₂O₃ e Cu/ZrO₂

Os catalisadores de CuO/ZnO/Al₂O₃ e Cu/ZrO₂ foram sintetizados com cargas teóricas mássicas dos metais (%) de 63/32/5 e 20/80, respectivamente, e metodologias que foram adaptadas de (BALTES; VUKOJEVIĆ; SCHÜTH, 2008) e (WANG et al., 2010). Ambas as

sínteses foram realizadas pelo método de coprecipitação. Esses materiais, comumente investigados na literatura como catalisadores para a reação de hidrogenação de CO₂, foram sintetizados visando a comparação de seus desempenhos catalíticos com os catalisadores de Cu suportados na UiO-67, estudados no presente trabalho.

A síntese do CuO/ZnO/Al₂O₃ foi iniciada com a preparação de 25 mL de cada solução dos sais precursores (Cu(NO₃)₂.3H₂O, Zn(NO₃)₂.6H₂O e Al(NO₃)₃.3H₂O), que, por sua vez, foram gotejadas em 400 mL de uma solução de 0,1 mol.L⁻¹ de NaHCO₃, utilizado como agente precipitante, quando a temperatura atingiu 70 °C. A síntese ocorreu com pH~7, sendo controlado, quando necessário, por uma solução concentrada de 0,5 mol.L⁻¹ de bicarbonato de sódio (NaHCO₃). Ao final do gotejamento, deu-se início à etapa de envelhecimento, que ocorreu durante 2 h. Posteriormente, a solução contendo o material precipitado foi acondicionada em 12 tubos Falcon, onde o material formado foi separado por centrifugação. Ele foi lavado com 40 mL de água em 3 ciclos de lavagem, e por fim, foi levado à estufa para secagem a 80 °C por 24 h.

O procedimento para a síntese do Cu/ZrO₂ ocorreu de forma semelhante. Inicialmente, 25 mL de cada solução dos sais precursores (Cu(NO₃)₂.3H₂O e ZrO(NO₃)₂.5H₂O) foi preparada e, em seguida, foram gotejadas em 400 mL de uma solução de 0,1 mol.L⁻¹ de NaHCO₃, utilizado como agente precipitante, quando a temperatura atingiu 70 °C. A síntese do Cu/ZrO₂ também ocorreu com pH~7, sendo controlado, quando necessário, por uma solução concentrada de 0,5 mol.L⁻¹ de NaHCO₃. A etapa de envelhecimento também ocorreu durante 2 h e a lavagem do material precipitado também foi realizada por centrifugação. A solução contendo o material precipitado também foi acondicionada em 12 tubos Falcon, onde o material foi separado por centrifugação e, em seguida, lavado com 40 mL de água em 3 ciclos de lavagem, e por fim, foi encaminhado à estufa para secagem a 100 °C por 24 h. A calcinação de ambos os materiais foi realizada em mufla, a 350 °C, com rampa de 3 °C.min⁻¹, durante 4 h.

4.6. Caracterização dos materiais

A técnica de difração de raios X (DRX) foi empregada para investigar a estrutura cristalina da UiO-67, assim como a de outros catalisadores sintetizados, e para avaliar possíveis mudanças ocorridas no material após a etapa de adição do Cu e/ou promotores e após o seu uso como catalisador na reação de hidrogenação de CO₂. Para essa análise, utilizou-se o difratômetro Rigaku modelo Miniflex, pertencente ao Centro de Pesquisas em

Materiais Avançados e Energia (CPqMAE/UFSCar). Foi utilizado o método do pó compactado em porta- amostra, utilizando a radiação $K\alpha$ de Cu ($\lambda_{Cu-K\alpha} = 0,15418$ nm), tensão de 40 kV, corrente de 15 mA, velocidade do goniômetro de $2,0^\circ \cdot \text{min}^{-1}$, passo de 0,02 e faixa de varredura de $5^\circ < 2\theta < 50^\circ$. O método de difração de raios X é descrito pela relação entre a radiação de comprimento de onda λ característico ($\lambda_{Cu-K\alpha} = 0,15418$ nm) e o material composto de átomos com distribuição própria de planos cristalográficos com distância interplanar “d”. A difração produz um máximo de interferência de ordem “n” para ângulos que satisfaçam a Lei de Bragg, conforme mostrado na Eq. 21, na qual λ é o comprimento de onda; d é a distância interplanar; θ é o ângulo de Bragg no qual se observa a difração (em radianos) e n é uma constante, tipicamente $n = 1$ (CULLITY; SMOLUCHOWSKI, 1957).

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \text{sen}(\theta)_{hkl} \quad (21)$$

Os difratogramas das MOFs investigadas aqui foram comparados com compostos de referência, disponíveis no banco de dados *The Cambridge Crystallographic Data Centre* (CCDC).

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi utilizada para determinar a morfologia dos catalisadores antes e após a reação de hidrogenação de CO_2 . Os materiais foram dispersos em metanol e levados ao ultrassom por 5 min, provocando a desaglomeração das partículas. Com o auxílio de uma pipeta Pasteur, a amostra foi depositada em um porta amostra de alumínio, previamente polido. As análises foram realizadas no Laboratório de Caracterização Estrutural LCE – DEMA, da Universidade Federal de São Carlos, utilizando um microscópio da marca Philips modelo XL-30 FEG (25 kV), que está acoplado a um sistema de EDS (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) da marca Bruker, que permite a realização de microanálise química com rápido mapeamento de composição química. As micrografias foram coletadas em pelo menos três pontos distintos de cada amostra, com a distância entre o feixe e a amostra variando entre 10,1-10,7 mm e magnitude entre 5.000-60.000 x.

A microscopia eletrônica de transmissão (MET) foi empregada para a obtenção de imagens em alta resolução (*High-Resolution Scanning Transmission Electron Microscopy*-HRTEM), determinação do tamanho de partícula de Cu e sua dispersão em meio ao suporte (modo varredura-transmissão, *scanning transmission electron microscopy*-STEM), além da identificação de sua composição química por meio de Espectroscopia de Raios X por Energia

Dispersiva (*Energy Dispersive X-ray Spectroscopy*, EDS). Essas análises também foram realizadas no Laboratório de Caracterização Estrutural LCE – DEMA, utilizando um microscópio da marca FEI, modelo Tecnai G2F20, operado a 200 kV, equipado com o EDS. Assim como nas análises de MEV, pelo menos três regiões distintas de cada amostra foram exploradas ao longo da análise. Os catalisadores avaliados foram previamente reduzidos, usando a temperatura de redução utilizada na reação. Para a análise, as amostras são preparadas por dispersão em isopropanol em um banho ultrassom por 12 minutos, onde adiciona-se uma gota da solução em uma grade de níquel e revestida por filme fino de carbono, seguida de secagem da amostra para o início da análise.

A análise termogravimétrica foi empregada para avaliar a estabilidade dos materiais sintetizados, em função da temperatura. Essa técnica está relacionada com o monitoramento de perda de massa da amostra ao longo do tempo e/ou temperatura em uma determinada atmosfera (inerte ou oxidante), escolhida previamente. Três curvas principais podem ser obtidas a partir dessa análise, a curva termogravimétrica (perda de massa em função da temperatura), a curva correspondente à sua primeira derivada (indica a faixa de temperatura de cada região de perda de massa do material, auxiliando no tratamento dos dados) e a curva relacionada com a análise térmica diferencial (ATD). No caso da ATD, a diferença de temperatura entre a amostra e um material padrão é medida enquanto a amostra é submetida à análise, sendo essa diferença quase inexistente até a ocorrência de alguma alteração da amostra. Essa alteração pode ocorrer por conta de um evento exotérmico, havendo a liberação de calor da amostra, resultando em uma temperatura maior que a do material de referência, ou ainda por meio de um evento endotérmico, em que a temperatura da amostra será menor que a do material de referência. A desidratação da amostra, decomposição dos compostos orgânicos presentes no material e mudanças na fase cristalina são exemplos de alterações que podem ser identificadas durante essa análise. Os experimentos foram realizados em um equipamento da TA Instruments, modelo SDT-Q600, instalado no Departamento de Engenharia Química da UFSCar. Foram aferidos cerca de 10 mg de amostra em um cadinho de alumina, que foi aquecido da temperatura ambiente até 800 °C com uma taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹ sob atmosfera oxidante, com vazão de ar sintético de 40 mL.min⁻¹. A estimativa de defeitos das MOFs sintetizadas com diferentes centros metálicos (M=Zr, Hf/Zr e Hf), foi calculada, de forma simplificada, diante do que foi exposto por Shearer et al. (2016) e Kaur et al. (2019). A perda de massa normalizada pelo resíduo foi utilizada nesse cálculo juntamente com as seguintes hipóteses:

- 1) Não há a presença de defeitos de clusters M₆;

- 2) O resíduo à 800 °C é MO₂ puro;
- 3) Todo o solvente e modulador presentes na estrutura, além da água, presente nos poros, foi retirado à 400 °C.

Após a desidroxilação, a composição ideal do cluster da UiO-67 é M₆O₆(bpdc₆), mas levando em consideração a quantidade de defeitos gerados pela utilização do modulador, esse cluster passa a ser M₆O₆(bpdc)_x. Em 800 °C, esse cluster passa a ser 6 moléculas de MO₂. Assim, a estimativa de ligantes coordenados ao cluster M₆ via análise termogravimétrica, levando em consideração as hipóteses descritas, foi calculada a partir de:

$$\frac{6n_{\text{ligante}}}{n_{6\text{MO}_2}} = \frac{MM_{\text{MOF}} - MM_{\text{cluster}}}{MM_{\text{ligante}}} \quad (22)$$

Onde:

$$\frac{n_{\text{ligante}}}{n_{6\text{MO}_2}} = \frac{\frac{\text{wt.(\%)}_{\text{exp.400}^\circ\text{C}}}{100} MM_{6\text{MO}_2} - MM_{\text{cluster}}}{6MM_{\text{ligante}}} \quad (23)$$

E:

$6n_{\text{ligante}}/n_{6\text{MO}_2}$ é a estimativa de ligantes (bpdc²⁻) que estão coordenados ao cluster da MOF (M₆), lembrando que para cada cluster, 6 moléculas de ligante estariam idealmente coordenadas; wt.(%)_{Exp.400 °C} é a perda de massa experimental obtida em 400 °C no termograma de perda de massa normalizada pelo resíduo para cada MOF; MM_{6MO₂} é a massa molar de 6 moléculas de MO₂; MM_{cluster} é a massa molar do cluster M₆O₆; MM_{ligante} é a massa molar do ligante H₂bpdc coordenado ao cluster (bpdc²⁻).

A medida de fisissorção de nitrogênio foi realizada na temperatura do nitrogênio líquido (-196°C), em um equipamento ASAP 2420 (Micromeritics, Norcross, GA), pertencente ao Centro de Pesquisas em Materiais Avançados e Energia (CPqMAE/UFSCar). Utilizou-se esta técnica para explorar as propriedades texturais dos materiais, como volume de poros, área de superfície externa e distribuição de tamanho de poros. Aproximadamente 100 mg de material foram previamente tratados a 150 °C por 24 h para remover água e gases fisicamente adsorvidos na superfície. O volume dos poros e a área externa foram determinados pelo método t-plot (LIPPENS; DE BOER, 1965). A equação de Harkins e Jura foi utilizada por esta técnica que correlaciona o volume de gás adsorvido com a espessura média da camada de nitrogênio adsorvido. O método da teoria da função de densidade não local (NLDFT) foi aplicado para obter a distribuição de tamanho de poros (RAVIKOVITCH; HALLER; NEIMARK, 1998).

A Fluorescência de Raios X (FRX) foi usada para investigar a composição química das amostras e quantificar a relação entre os metais presentes nos catalisadores sintetizados. Nas análises de FRX, utilizou-se cerca de 100 mg de cada amostra. Utilizou-se um equipamento Energy Dispersive X-Ray Spectrometer, modelo Ray Ny EDX-720, da Shimadzu, pertencente ao Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE) do Departamento de Engenharia de Materiais da UFSCar (DEMA/UFSCar).

A redução a temperatura programada com H₂ (RTP-H₂) foi realizada para avaliar o comportamento de redução de espécies de cobre presentes nos catalisadores, a partir do consumo de H₂. Durante esse ensaio, a amostra foi submetida a uma programação de aumento de temperatura, sob uma taxa constante de alimentação de H₂. Os perfis de RTP-H₂ apresentam o consumo de H₂ em função da temperatura e permitem avaliar espécies redutíveis presentes na amostra, temperaturas de reduções e interações entre o metal e o suporte. As análises de RTP-H₂ foram realizadas no Instituto de Química de São Carlos (IQSC), usando um aparelho Micromeritics Autochem II Chemisorption Analyzer RS 232, equipado com detector de condutividade térmica. Nestas análises, em torno de 100 mg de amostra foram expostas a um fluxo de 30 mL.min⁻¹ de uma mistura redutora contendo 10% H₂/N₂, a uma taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹ até a temperatura de 300 °C.

A passivação com N₂O foi realizada para quantificar a dispersão do cobre (D_{Cu}) e área superficial do cobre metálico (S_{Cu}). O experimento foi realizado no mesmo equipamento utilizado para a realização do RTP-H₂. Primeiro, cerca de 100 mg de amostra foram adicionadas em um reator de tubo de quartzo em forma de U e pré-aquecida a 200 °C por 30 min sob fluxo de argônio (25 mL min⁻¹) para limpar a superfície, que depois foi resfriada a 40 °C. Em seguida esses materiais foram reduzidos com uma mistura 10% H₂/N₂ sob uma vazão de 30 mL.min⁻¹ a 280 °C por 1 h. Em seguida, o catalisador foi resfriado até a temperatura de 70 °C e uma mistura gasosa 10% N₂O/He foi alimentada a 30 mL.min⁻¹. Para remover o N₂O em excesso na superfície dos materiais um fluxo de N₂ (30 mL.min⁻¹) foi passado durante 30 min. Então, um novo ciclo de redução foi realizado até a temperatura de 280 °C com o objetivo de reduzir a superfície de Cu₂O a Cu⁰. A dispersão do Cu⁰ (%D_{Cu}) e área da superfície metálica do cobre (S_{Cu}) foram calculadas segundo as equações 24 e 25, respectivamente, considerando as etapas de reação: N₂O + 2Cu ↔ N₂ + Cu₂O e Cu₂O + H₂ ↔ 2Cu + H₂O durante a análise.

$$D_{Cu} = \left(\frac{FE \cdot n_2}{n_1} \right) \cdot 100\% \quad (24)$$

Onde FE é o fator estequiométrico da equação $\text{Cu}_2\text{O} + \text{H}_2 \leftrightarrow 2\text{Cu} + \text{H}_2\text{O}$, relacionado com o número de mols de H_2 consumidos durante a redução no segundo ciclo, igual a 2; n_1 e n_2 são os consumos dos RTPs 1 e 2, respectivamente, calculados a partir da deconvolução da curva e integração das áreas de cada pico obtido.

$$S_{\text{Cu}0} \left(\text{m}^2 \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \right) = \left(\frac{n_2 \cdot \text{FE} \cdot N_A}{DA_{\text{Cu}} \cdot m_{\text{cat}}} \right) \quad (25)$$

Onde N_A é a constante de Avogadro ($6,023 \cdot 10^{23}$ átomos.mol⁻¹), DA_{Cu} é a densidade superficial atômica do cobre ($1,46 \times 10^{19}$ átomos.m⁻²) e m_{cat} é a massa do catalisador utilizada no experimento.

A técnica de espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) foi usada para identificar as bandas características dos grupos funcionais presentes na UiO-67 sintetizada, bem como para verificar a presença dessas bandas após a etapa de metalação. As análises foram feitas na Embrapa Instrumentação, em São Carlos, utilizando o equipamento da Bruker, modelo Vertex 70, e o acessório de espectroscopia de refletância total atenuada (ATR) com cristal de diamante, detector DLaTGS com janela KBr. Os espectros foram obtidos na região do infravermelho médio, 400 – 4000 cm⁻¹, utilizando uma resolução de 4 cm⁻¹ e 64 varreduras por análise, assim como os espectros de referência. As análises foram realizadas sob temperatura e pressão ambiente. Os espectros de referência foram coletados com o porta-amostra vazio e foram subtraídos dos espectros obtidos das amostras para a obtenção dos dados.

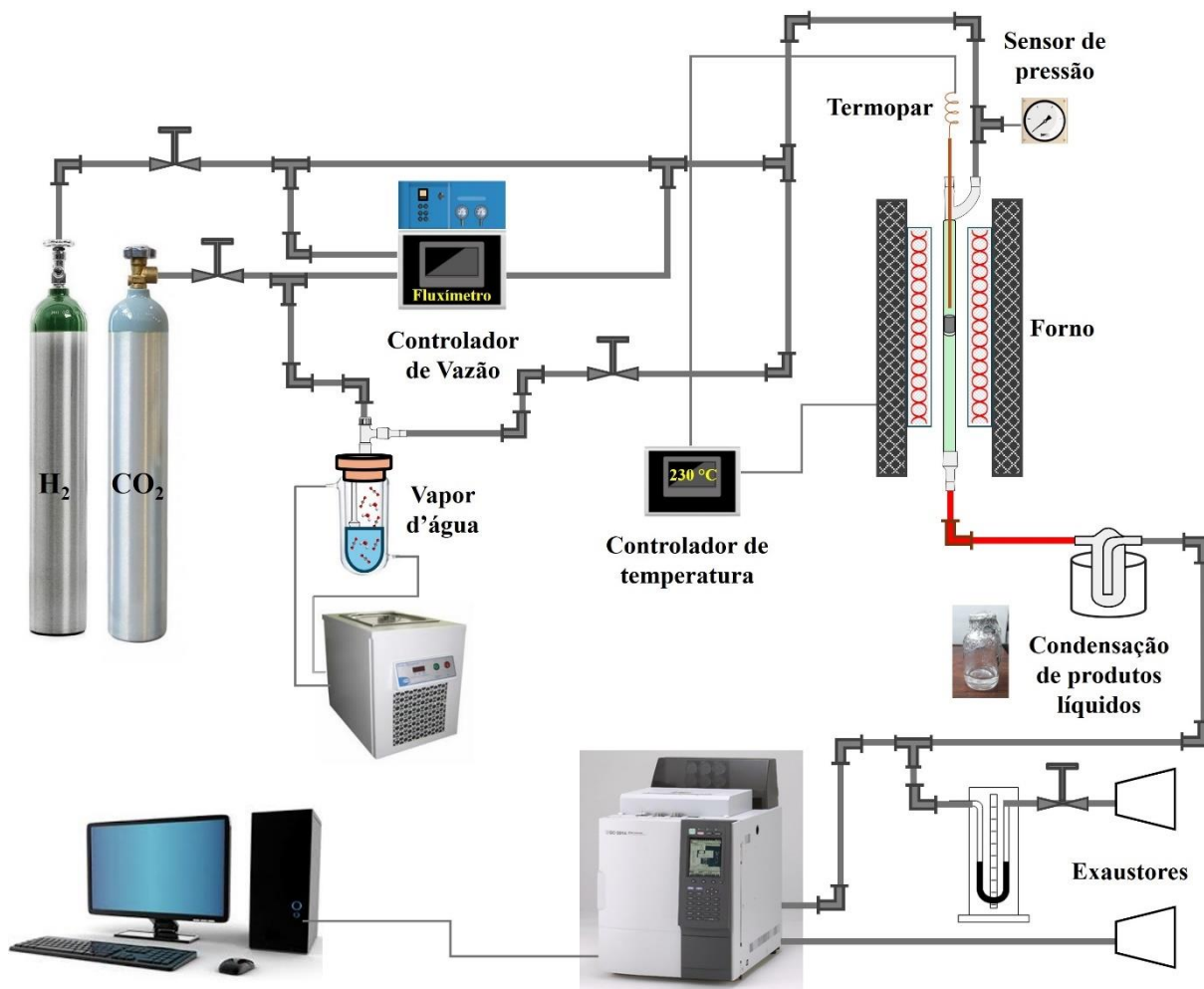
A técnica de dessorção de CO₂ a temperatura programada (DTP-CO₂) foi realizada para quantificar os sítios básicos existentes nos catalisadores. Essa análise foi realizada em um equipamento Micromeritics modelo AutoChem II 2920, equipado com detector de condutividade térmica (TCD), instalado no Centro de Pesquisas em Materiais Avançados e Energia (CPqMAE). Inicialmente, cerca de 100 mg de amostra foram adicionadas em um reator de tubo de quartzo em forma de U e pré-aquecida a 150 °C por 45 min sob fluxo de 30 mL.min⁻¹ em hélio (He) para limpar a superfície, que depois foi resfriada a 60 °C. Em seguida, o catalisador foi reduzido com uma mistura de 10% H₂/N₂ (v/v), em 30 mL.min⁻¹, a 260 °C, durante 1 h com taxa de aquecimento de 5 °C.min⁻¹. Após a redução, houve o resfriamento até a temperatura de 60 °C onde o catalisador foi saturado em fluxo de CO₂ por 10 min (20 mL.min⁻¹). Por fim, realizou-se a dessorção de CO₂, por meio de purga em He (30

mL.min⁻¹), que foi monitorada por um detector de condutividade térmica (TCD) até a temperatura de 300 °C, a uma taxa de aquecimento de 5 °C.min⁻¹, na qual a amostra foi mantida por mais 30 min.

4.7. Reações catalíticas de hidrogenação de CO₂

Os materiais sintetizados foram investigados nas reações de hidrogenação de CO₂ usando o H₂ como correagente. Os ensaios catalíticos foram desenvolvidos em reator de leito fixo, com 100 mg de catalisador, sob fluxo contínuo e em pressão atmosférica. Inicialmente, foi realizada uma etapa de redução dos catalisadores *in situ*, sob vazão de 30 mL min⁻¹ de H₂ e temperatura de 200-280 °C durante 1 h, a depender do experimento. Em seguida, a reação de hidrogenação de CO₂ foi processada por 3 h, sob uma vazão total de 40 mL min⁻¹, independente da razão molar de reagentes. Na saída do reator, os produtos líquidos foram condensados em um frasco de vidro (*trap*), mantido em banho de gelo. Para facilitar a coleta dos produtos líquidos, foi adicionado 2 mL de água deionizada ao *trap* antes do início da reação. Esses líquidos e os gases da reação foram analisados por cromatografia em fase gasosa em um equipamento modelo GC-2014 Plus (Shimadzu, Tokyo, Japão), que contém três detectores, sendo dois TCDs equipados com cinco colunas empacotadas (duas Porapak Q, uma Porapak N, uma MS-13X e uma MS-5A) e um FID equipado com uma coluna capilar (Stabilwax com dimensões de 30 m, 0,53 mmID, 2µm df). Sobre o método utilizado no GC-FID, aproximadamente 1,0 µL de cada alíquota foi injetada no modo de injeção split, com razão de split 5:1. A temperatura do injetor foi mantida em 200 °C. Foi utilizado hélio de alta pureza como gás de arraste a uma vazão de 50,9 mL.min⁻¹. A temperatura do forno, onde fica a coluna cromatográfica, foi programada para melhor separação dos componentes: inicialmente, a coluna foi mantida a 60 °C por 2 min, em seguida, foi aquecida até atingir a temperatura de 80 °C, com rampa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹, permanecendo nessa mesma temperatura por 2 min. Finalmente, a coluna foi aquecida até 130 °C, utilizando rampa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹, permanecendo em 130 °C até o fim da análise. Os cromatogramas dos padrões bem como os dos produtos líquidos obtidos na reação, se encontram no Apêndice D. A Figura 31 apresenta o esquema da linha reacional usada para a hidrogenação do CO₂.

Figura 31: Esquema da linha de reação usada na hidrogenação de CO₂, em pressão atmosférica.



A fim de identificar os produtos da reação, as amostras reacionais também foram analisadas qualitativamente por cromatografia em fase gasosa, acoplada à espectrometria de massas em um equipamento modelo GC-MS QP 2010 Plus (Shimadzu, Tokyo, Japão), equipado com uma coluna capilar SUPELCOWAX® 10 (30 m x 0,25 mm x 0,25 µm). O método térmico usado nessas análises foi semelhante ao das análises quantitativas (GC-FID), sendo configurado para proporcionar a melhor separação das espécies químicas. Aproximadamente 1,0 µL de cada alíquota foi injetada no modo de injeção split, com razão de split 100:1. A temperatura do injetor foi mantida em 200 °C e as temperaturas da fonte de íons e da interface com o espectrômetro foram mantidas em 280 °C e 200 °C, respectivamente. Foi utilizado hélio de alta pureza como gás de arraste a uma vazão de 1,1 mL.min⁻¹. A temperatura do forno, onde fica a coluna cromatográfica, foi programada para melhor separação dos componentes: inicialmente, a coluna foi mantida a 60 °C por 2 min, em

seguida, foi aquecida até atingir a temperatura de 80 °C, com rampa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹, permanecendo nessa mesma temperatura por 2 min. Finalmente, a coluna foi aquecida até 130 °C, utilizando rampa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹, permanecendo a 130 °C até o fim da análise. Os espectros de massa dos produtos líquidos obtidos na reação, bem como seus padrões se encontram no Apêndice D.

Um resumo das nomenclaturas dos catalisadores sintetizados bem como das condições reacionais empregadas nestes experimentos é apresentado na Tabela 5.

Tabela 5: Nomenclatura das amostras e condições das reações realizadas.

Fonte de hidrogênio	Parâmetro	Catalisadores	H ₂ /CO ₂	T _{Ativação} (°C)	T _{Reação} (°C)	t _{Reação} (h)
H ₂	Sal precursor de Cu	AcCu/UiO-67, CuNit/UiO-67, CuS/UiO-67, CuCl/UiO-67 e CuI/UiO-67	3	280	260	3
	% Cu	5Cu/UiO-67, 10Cu/UiO-67, 20Cu/UiO-67, 30Cu/UiO-67, 60Cu/UiO-67				
	Centro metálico	Cu/UiO-Zr, Cu/UiO- Hf e Cu/UiO- Hf/Zr				
	Método de síntese e adição do Promotor K	Cu/UiO-67-IP, Cu/UiO-67 e K-Cu/UiO-67	3	260	230	
	Suporte	20Cu/UiO-67, Cu/ZnO/Al ₂ O ₃ e Cu/ZrO ₂	1	200 e 300*	180- 260	

*Temperatura de ativação para os catalisadores Cu/ZnO/Al₂O₃ e Cu/ZrO₂.

Inicialmente, investigou-se a influência de diferentes precursores de cobre (AcCu/UiO-67, CuS/UiO-67, CuNit/UiO-67, CuCl/UiO-67 e CuI/UiO-67) no desempenho

catalítico dos materiais. Na sequência, o impacto da carga teórica de cobre (usando o catalisador AcCu/UiO-67) também foi avaliado. Em ambas as etapas, as condições reacionais empregadas foram: razão molar de $H_2/CO_2 = 3$ e $T_{Ativação} = 280\text{ }^\circ C$ e $T_{Reação}=260\text{ }^\circ C$. Em seguida, foram avaliados os catalisadores contendo as MOFs com diferentes centros metálicos, preparados por dois métodos de adição do cobre e, a adição de potássio, como promotor, para a otimização do catalisador Cu/UiO-67. Todos esses catalisadores foram avaliados com razão molar de $H_2/CO_2 = 3$ e $T_{Ativação} = 260\text{ }^\circ C$ e $T_{Reação}=230\text{ }^\circ C$. E por último, um dos catalisadores suportados na UiO-67 foi comparado com catalisadores de Cu/ZnO/Al₂O₃ e Cu/ZrO₂ nas mesmas condições reacionais. A temperatura dessas reações variou entre 180-260 °C e a razão molar de H_2/CO_2 foi igual a 1. O tempo de reação foi de 3h.

4.8. Reações catalíticas de hidrogenação de CO₂ usando água como correagente

As reações de hidrogenação de CO₂ usando vapor d'água como correagente foram realizadas na mesma linha de reação apresentada na Figura 30, com a adição do vapor d'água que foi carregada pelo CO₂ para o reator em uma linha com aquecimento controlado. Essas reações também foram realizadas em reator de leito fixo, com 100 mg de catalisador sob fluxo contínuo e em pressão atmosférica. Inicialmente, foi realizada uma etapa de redução dos catalisadores *in situ*, sob vazão de 30 mL.min⁻¹ de H₂ e a temperatura de 180-280 °C durante 1 h, a depender do experimento. Em seguida, a reação de hidrogenação de CO₂ com vapor d'água foi processada, inicialmente por 3 h, sob uma vazão total de 40 mL.min⁻¹, independente da razão molar de reagentes. Na saída do reator, além dos produtos líquidos condensados, a água que não reagiu também foi coletada. A razão molar entre CO₂/H₂O foi ajustada a partir do controle de temperatura do banho ultra termostático acoplado ao saturador encamisado contendo a água, onde após atingir certa temperatura, uma vazão de 40 mL.min⁻¹ de CO₂ foi borbulhado ao sistema, carregando o vapor d'água presente até o reator. Inicialmente, a depender da fração molar de vapor d'água utilizada na reação, foi determinado a pressão de vapor saturado da espécie pura no sistema, a água, partindo da equação combinada entre a Lei de Raoult e a Lei de Dalton. Em seguida, a temperatura necessária para atingir essa fração molar de vapor foi calculada pela equação de Antoine, em acordo com a fração molar de água desejada. Detalhes dos cálculos realizados estão disponíveis no Apêndice E. Assim como nas reações com H₂, os produtos da reação também foram analisados em um cromatógrafo a gás Shimadzu 2014-GC.

Para essas reações, primeiro investigou-se a influência da temperatura de ativação que foi variada entre 180-260°C em reações com razão molar de $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2 = 1$ e temperatura de reação de 180 °C, durante 3h. Em seguida estudou-se a otimização das condições de reação. A temperatura (170-260 °C) e a razão molar dos reagentes (1, 3 e 5) foram variados nas reações entre vapor d'água e CO_2 e depois em reações entre H_2 e CO_2 . Além disso, o tempo também foi investigado como fator de influência na produtividade dos álcoois. Foram realizadas reações por 6 h entre vapor d'água e CO_2 , bem como em H_2 e CO_2 , onde os produtos foram coletados em curtos espaços de tempo durante esse intervalo. Com o intuito de investigar a influência de espécies oxidadas na produção de etanol, a temperatura de ativação também foi avaliada em reações com vapor d'água e CO_2 . Em todos esses ensaios utilizou-se o catalisador AcCu/UiO-67.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados obtidos de caracterização e avaliação catalítica dos compostos sintetizados, aplicados na reação de hidrogenação de CO₂.

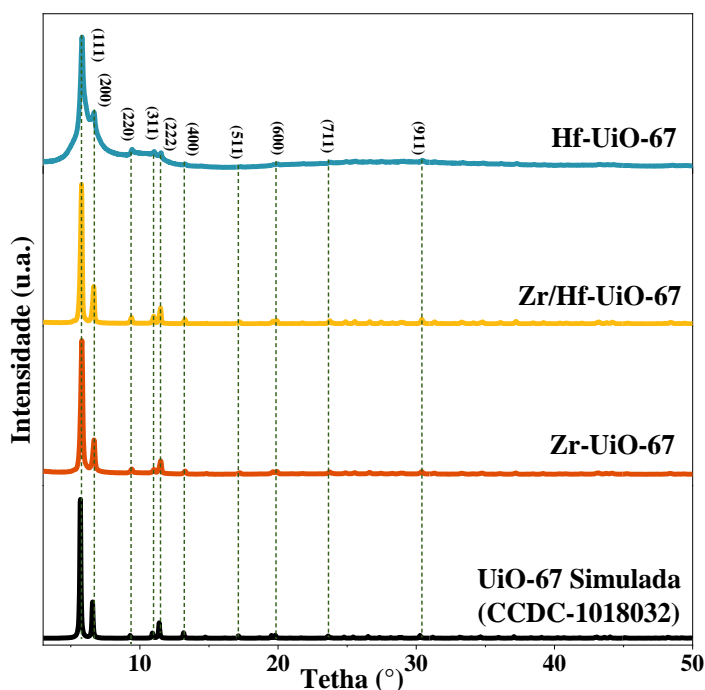
5.1. Caracterização das MOFs sintetizadas

A Figura 32 apresenta os difratogramas de raios X das MOFs do tipo UiO-67 tal como sintetizadas, bem como a sua comparação com a UiO-67 simulada, apresentada na literatura (ØIEN et al., 2014) e extraída do banco de dados do CCDC (CCDC-1018032). Nota-se que os materiais sintetizados, mesmo com a alteração dos centros metálicos (Zr, Hf/Zr e Hf) apresentam estrutura cristalina típica da UiO-67, com topologia de rede do tipo cúbica de face centrada (fcc, *face centered cubic*) e picos característicos de difração em torno de 5,7°; 6,73°; 9,41°; 10,94°; 11,38°; 13,22°; 17,14°; 19,55°; 19,81°; 23,66°; 24,49°; 25,45°; 26,47°; 30,28°; 31,18° e 33,09° correspondentes aos planos (1 1 1), (2 0 0), (2 2 0), (3 1 1), (2 2 2), (4 0 0), (5 1 1), (5 3 1), (6 0 0), (7 1 1), (6 4 2), (7 3 3), (8 0 0), (9 1 1), (6 6 4) e (9 3 3), respectivamente (CAVKA et al., 2008; HESTER et al., 2016; NICKERL et al., 2014; ØIEN et al., 2014).

A substituição de cátions de uma forma geral, como Zr⁴⁺ por Hf⁴⁺, tem impacto na automontagem da estrutura cristalina com o ligante orgânico, induzindo a mudanças nas características dos poros, bem como na cristalinidade das amostras, podendo alterar a organização cristalina (LI et al., 2023; WAITSCHAT et al., 2018). Além disso, a maior oxofilidade do Hf em relação ao Zr impacta diretamente na forma de ligação entre o metal (M) e o oxigênio, M-O, promovendo, por exemplo, uma maior entalpia de dissociação da ligação M-O quando o Hf foi utilizado e, logo, alterações estruturais (GARCÍA-GARCÍA; CORMA, 2018; ROJAS-BUZO; GARCÍA-GARCÍA; CORMA, 2018).

Os difratogramas da Figura B-1, apêndice B, apresentam os resultados de difração de raios X de amostras preparadas com aumentos de escala de até 150 vezes, indicando que a estrutura obtida é sempre a mesma, confirmando a reprodutibilidade do processo de síntese. As razões de reagente ZrCl₄:H₂bpdC:DMF:HCCOH empregadas, segundo a metodologia adotada por An et al. (2019), com quantidades de solvente e modulador em excesso, garantiram a formação de uma estrutura cristalina mais ordenada.

Figura 32: Difratogramas das MOFs sintetizadas Zr-UiO-67, Hf/Zr-UiO-67, Hf-UiO-67 e estrutura simulada.

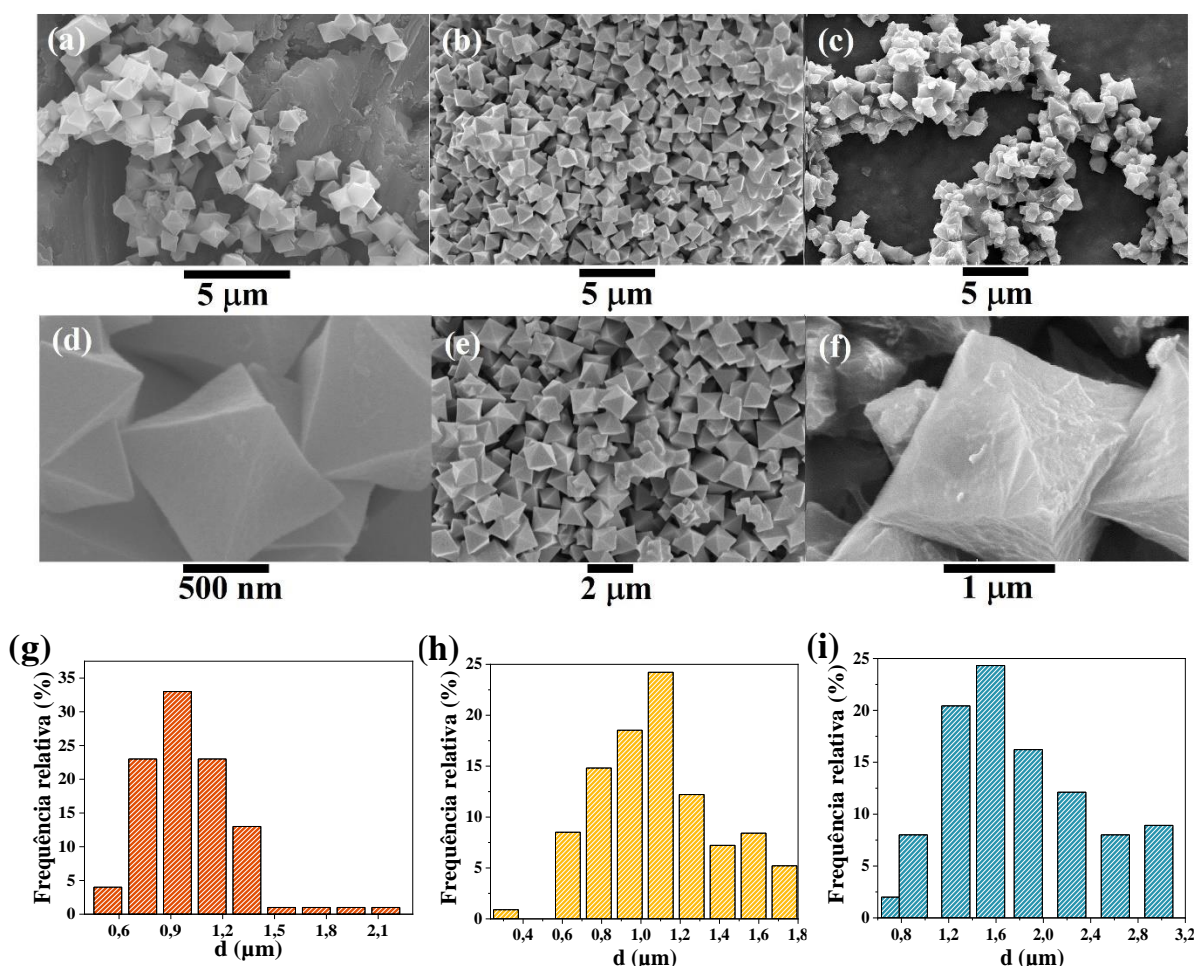


A Figura 33 apresenta as imagens de microscopia eletrônica de varredura e a distribuição de tamanho de partícula das MOFs sintetizadas. Observa-se, de forma geral, um material com formato regular de cristal octaédrico com faces e bordas bem definidas e superfície lisa, como já relatado na literatura (HESTER et al., 2016). Os cristais agregados têm tamanho médio de que varia entre 0,9-1,6 μm . Conforme já comentado no tópico 2.7., o uso do modulador em concentrações adequadas auxilia no controle das taxas de nucleação e de crescimento da fração de defeitos no material final, essenciais para proporcionar a formação de sítios ativos no catalisador, como já descrito por Zhu et al (2020). As MOFs contendo zircônio apresentaram superfície mais lisa, bem como menor tamanho de partícula em relação à Hf-UiO-67, possivelmente devido às interações entre metal e oxigênio, M-O, conforme já comentado.

Ademais, a estrutura da UiO-67 pode ser afetada por diversos fatores, dentre eles a alteração da quantidade do modulador utilizado na síntese. O uso de moduladores torna mais lenta a etapa de nucleação, retardando a formação dos cristais. Esse fato também ficou evidenciado no trabalho de (SCHAATE et al., 2011), onde foi observado que o uso do modulador, em concentrações adequadas, auxilia na definição da estrutura cristalina, pois aumento na concentração do modulador da UiO-67 resultou em maior cristalinidade. Segundo os autores, a razão para o crescimento desses cristais com o aumento da quantidade de

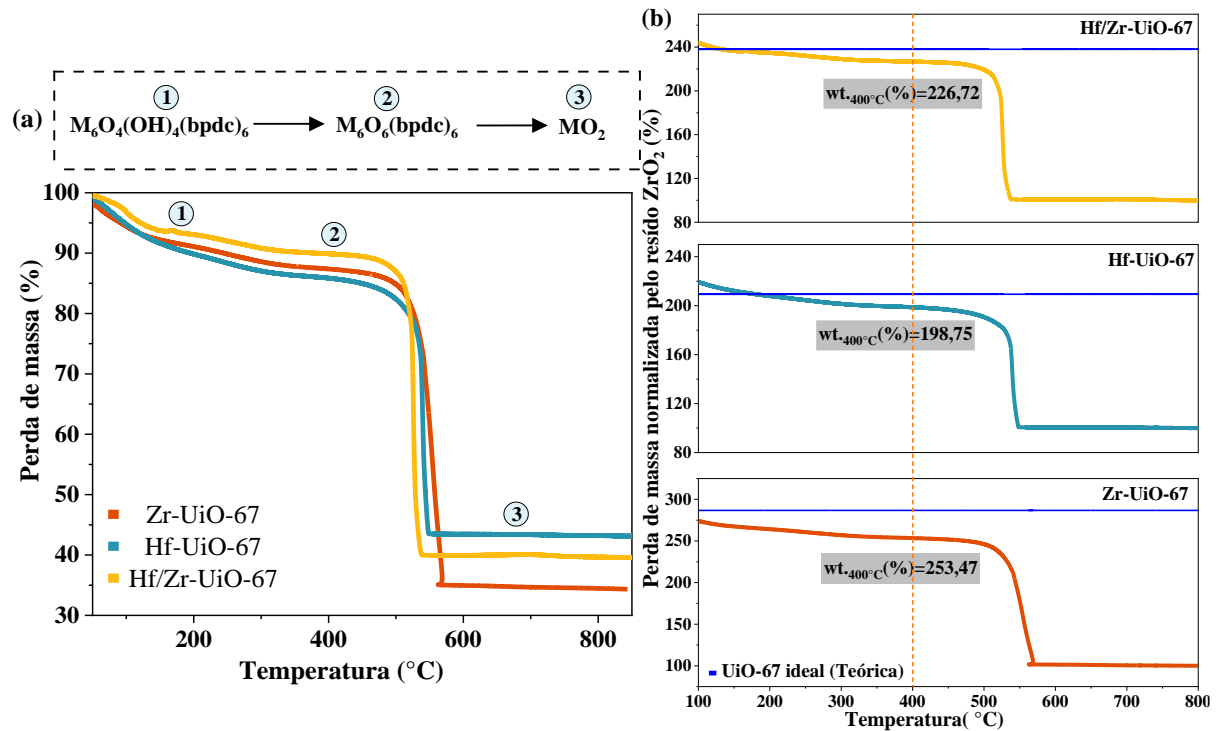
modulador é, provavelmente, a formação *in situ* de complexos entre cátions de zircônio e o ácido benzóico (modulador), aumentando a escala de tempo para o crescimento dos cristais. Eles relataram a baixa cristalinidade da UiO-67 com o uso de concentrações de modulador (ácido benzóico) abaixo de 5 equivalentes em relação ao teor de Zr, mostrando que teores muito baixos de modulador implicam em materiais com menor cristalinidade e menor tamanho de partícula.

Figura 33: Imagens de microscopia de varredura com ampliações entre 4000-8500 x e distribuição de tamanho de partícula das MOFS sintetizadas. Zr- UiO-67 (a), (d) e (g); Hf/Zr-UiO-67 (b), (e) e (h); Hf- UiO-67 (c), (f) e (i).



Análise termogravimétrica foi realizada para verificar a estabilidade térmica das MOFs e estimar, de forma simplificada, a quantidade de ligante orgânico presente na estrutura dos materiais. A Figura 34 apresenta a perda de massa em função da temperatura, em atmosfera oxidante, sofrida pelos materiais sintetizados.

Figura 34: Termograma, sob atmosfera oxidante, das MOFs sintetizadas, normalizado pela massa inicial (a) e normalizado pelo resíduo gerado (ZrO_2) em 800 °C (b).



A partir da Figura 34a, observa-se que o material é termicamente estável até cerca de 500 °C, valor próximo ao encontrado na literatura (CAVKA et al., 2008; GUTTERØD et al., 2020). Além disso, é possível verificar a presença de três regiões distintas de perda de massa (GUTTERØD et al., 2020; HESTER et al., 2016). Na primeira região, T_{amb} -200 °C, houve perda de massa entre 6,9-10,4%, relacionada principalmente à remoção de água fisissorvida pelos materiais, e à retirada de solvente e modulador presentes nos poros. Na segunda região, as MOFs passam pela etapa de desidroxilação, onde há a perda de 2 moléculas de água presentes na estrutura do material, havendo a contração de sua estrutura (CHAVAN et al., 2012). Essa etapa ocorre entre 200-400 °C, e é possível verificar uma menor perda de massa, quando comparada às outras regiões apresentadas, entre 3,1-3,89%. A terceira região ocorre entre 400-800 °C e envolve a combustão dos componentes orgânicos do material (ligante orgânico H_2bpdc) e, logo, ao colapso total da estrutura da amostra. Nessa região, os materiais contendo Zr, Hf/Zr-UiO-67 e Zr-UiO-67, apresentaram maior perda de massa, 60,9% e 53%, respectivamente, em comparação à Hf-UiO-67, que apresentou perda de massa de 42,5%. Esses valores, indicam que a quantidade de orgânicos presentes na estrutura do material contendo apenas háfnio é menor. Porém, como cada estrutura contém clusters metálicos distintos, uma comparação entre a estrutura teórica de cada uma dessas MOFs e a estrutura

sintetizada é necessária para se chegar a uma conclusão sobre um valor mais aproximado da quantidade de ligante presente em cada uma delas.

A Figura 34b apresenta a perda de massa normalizada pelo ZrO_2 , dessa forma a perda de massa se encontra sempre acima de 100%. A partir dela, observa-se também o platô das estruturas desidroxiladas ideais (sem defeitos), para cada um dos materiais sintetizados. Em uma estrutura ideal, a equação que rege a perda de massa no cluster é : $Zr_6O_4(OH)_4(C_{14}H_8O_4)_6 (s) + 87 O_2 (g) \rightarrow 84 CO_2 (g) + 26 H_2O (g) + ZrO_2 (s)$ (SANNES et al., 2023). Considera-se que a sua versão hidroxilada ($Zr_6O_4(OH)_4(bpdc)_6$) se transforma em desidroxilada ($Zr_6O_6(bpdc)_6$) e, em altas temperaturas, em 6 moles de ZrO_2 . Para cada cluster, considera-se que a estrutura ideal apresenta 6 moléculas de ligante orgânico (CHAVAN et al., 2012; SANNES et al., 2023; SHEARER et al., 2016).

Para se ter uma estimativa de defeitos causados pela falta de ligantes, a análise de TGA foi utilizada. Porém, vale destacar que por essa técnica não é possível distinguir entre os dois tipos de defeito (e defeitos de ligantes e defeitos de nós ou clusters, que também geram defeitos de ligantes). As massas das amostras desidroxiladas (400 °C) foram comparadas com a massa ideal esperada de cada MOF. Em 400 °C, assume-se que todo o modulador e solvente foram retirados da estrutura, restando apenas o ligante como orgânico. Dessa forma, observa-se que as amostras Zr-UiO-67, Hf/Zr-UiO-67, Hf-UiO-67 apresentaram perda de massa de, respectivamente, 253,57%; 226,72% e 198,75% nessa temperatura. Em comparação com a estrutura ideal desidroxilada de cada uma delas (281,9; 234,37% e 206,56%, respectivamente) há um decréscimo dessas massas, indicando uma quantidade inferior de ligante orgânico presente em cada uma delas. Esse decréscimo é esperado, uma vez que há a utilização do HCO_2H , como modulador, exatamente para geração de defeitos.

A Tabela 6 apresenta uma estimativa da quantidade de ligantes coordenados ao cluster de cada um dos materiais sintetizados a partir do uso de TGA, considerando que não há defeitos de clusters. A utilização do Hf como centro metálico proporcionou menor perda de massa, em relação à sua estrutura ideal e, também, menor quantidade de defeitos. A amostra contendo apenas zircônio, Zr-UiO-67, em comparação com os outros materiais (Hf-UiO-67 e Hf/Zr-UiO-67) apresentou menor razão ligante/cluster, indicando um maior número de defeitos em sua estrutura. É importante lembrar que a redução controlada da quantidade de ligantes na estrutura gera a formação de vacâncias de ligantes (defeitos de ligantes orgânicos) que são compensadas por OH e H_2O . Esses defeitos podem vir a ser usados na troca iônica com o cobre e como estabilizadoras de CO_2 e de intermediários da reação. Logo, a sua

presença é importante para o aumento da quantidade de sítios ativos, bem como um melhor desempenho catalítico do material.

Tabela 6: Estimativa do número de ligantes coordenados ao cluster M_6 via análise termogravimétrica.

MOF	Wt.Exp 400 °C(%)	bpdc ²⁻ /M
Zr-UiO-67	253,57	0,85
Hf/Zr-UiO-67	226,72	0,94
Hf-UiO-67	198,75	0,93

M: Zr⁴⁺, Hf⁴⁺ ou Zr⁴⁺/Hf⁴⁺.

A Figura 35 apresenta as isotermas de adsorção-dessorção e a distribuição de tamanho de poros das MOFs sintetizadas. São apresentadas na Figura 35a isotermas do tipo Ib (com tamanho de poros inferior a 2,5 nm), típica de materiais microporosos, uma vez que há o rápido preenchimento dos microporos em pressões relativas mais baixas (CHAVAN et al., 2012). Em pressões em escala logarítmica, observa-se um outro platô, indicando a presença de ultramicroporos, que são preenchidos logo no início da análise (JAJKO et al., 2022). A distribuição de tamanhos de poro das amostras obtida pelo método de NLDFT, Figura 35b, apresentaram principalmente microporos, com exceção da Zr-UiO-67, que apresentou, em menor quantidade, mesoporos. A Zr-UiO-67 apresenta variações de tamanho de poro principalmente na faixa entre 0,84-1,23 nm e, em menor quantidade, entre 3,23-19,08 nm. Já a Hf/Zr-UiO-67 tem distribuição de poros entre 0,73 nm-1,37 nm, confirmando que o material é microporoso. A similaridade das características dos poros entre as amostras que contém metais distintos em seus clusters também passa pela semelhança entre configurações eletrônicas e raios iônicos para os cátions Zr⁴⁺ e Hf⁴⁺ (79 e 78 pm, respectivamente) (LIANG et al., 2023). Porém, a presença de poros na faixa entre 3,23-19,08 nm é um indicativo da presença de defeitos em sua estrutura.

As áreas superficiais externas (S_{ext}) e o volume do microporo (V_{micro}), apresentados na Tabela 7, calculados pelo método t-plot são de, respectivamente 557 m².g⁻¹ e 0,52 cm³.g⁻¹ para a Zr-UiO-67 e 230 m².g⁻¹ e 0,31 cm³.g⁻¹ para a Hf/Zr-UiO-67. As diferenças entre quantidade de defeitos aliada à maior massa molar do Hf, presente na Hf/Zr-UiO-67, promoveram a queda desses valores, que pode ser mais bem representada na Figura 36, que apresenta uma relação direta entre volume de microporos e defeitos de ambos os materiais. Vale ressaltar que

esses valores estão dentro da faixa encontrada na literatura (CAVKA et al., 2008; CHAVAN et al., 2012; DONG et al., 2019) e estão em concordância com a estimativa de defeitos calculada pelo TGA e apresentada na Tabela 5, onde a MOF Zr-UiO-67 apresenta maior quantidade de defeitos, tendo, portanto, maior volume de poros em relação à Hf/Zr-UiO-67.

Figura 35: Resultados da fisissorção de N₂. Isotermas de adsorção-desorção (a) e distribuição de tamanho de poros (b) da UiO-67.

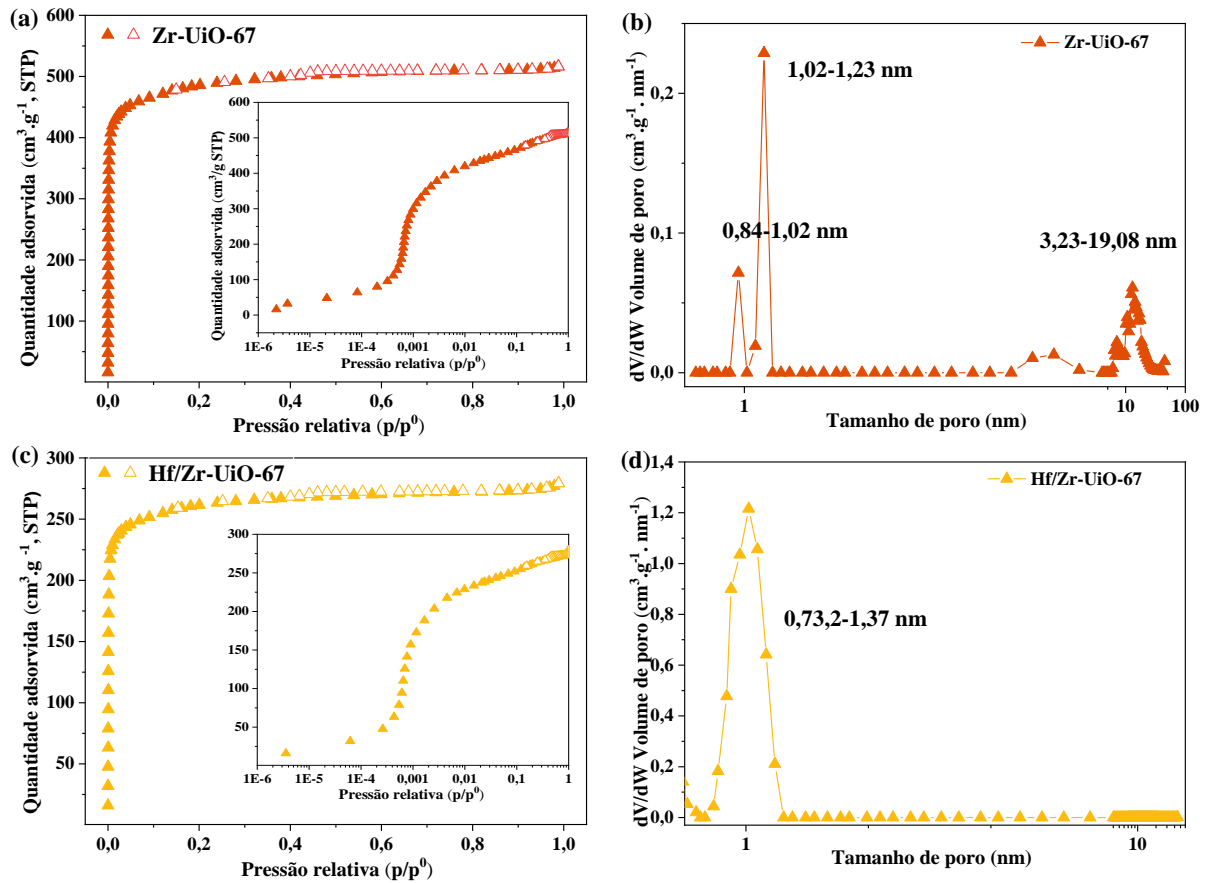
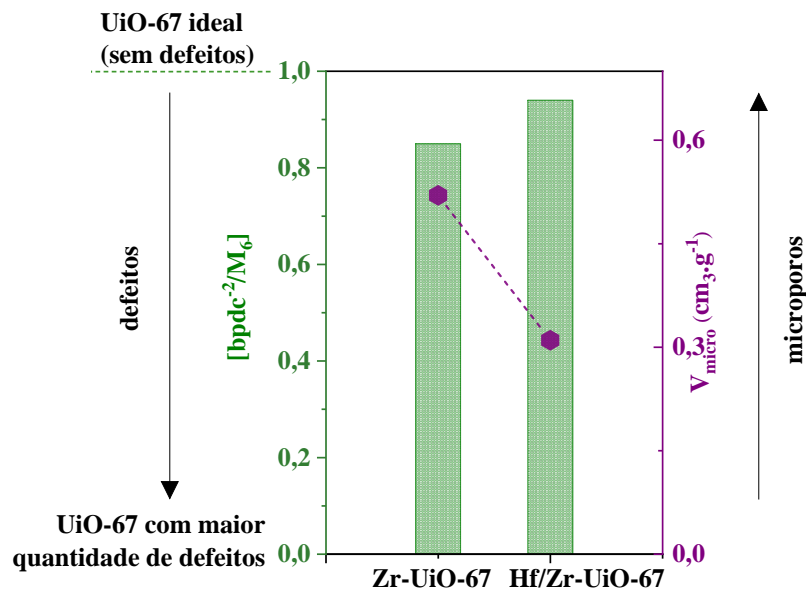


Tabela 7: Propriedades texturais das MOFs sintetizadas.

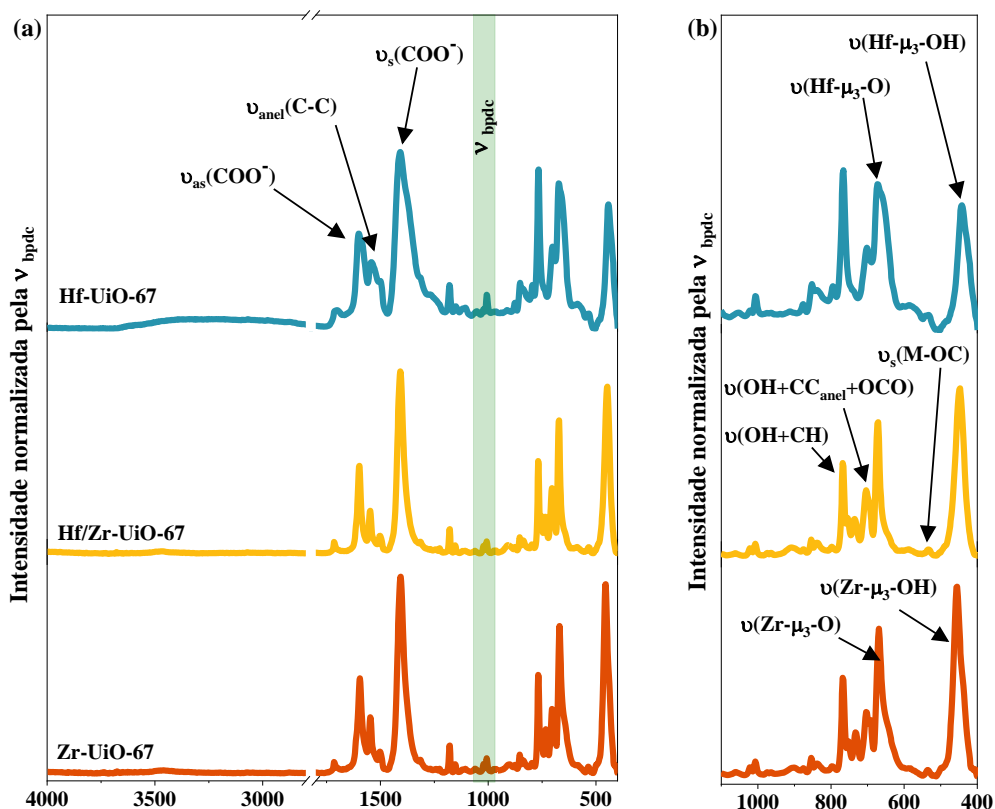
MOF	^a V _{micro} (cm ³ ·g ⁻¹)	^a S _{ext} (m ² ·g ⁻¹)	^b Tamanho de microporos (nm)
Zr-UiO-67	0,52	557,2	0,84-1,23
Hf/Zr-UiO-67	0,31	229,5	0,73-1,37

^aA área da superfície externa (S_{ext}) e o volume dos microporos (V_{micro}) foram determinados pelo método t-plot (correlação de Harkins-Jura). ^bA distribuição do tamanho dos poros foi obtida por NLDFT.

Figura 36: Relação entre volume de microporos e defeitos das MOFs sintetizadas.

Nos espectros de infravermelho das MOFs tal como sintetizadas (hidroxiladas) apresentados na Figura 37, observa-se uma banda larga centrada em 3440 cm^{-1} associada aos grupos $\mu_3\text{-OH}$ isolados do cluster $\text{M}_6\text{O}_4(\text{OH})_4^{12+}$ ($\text{M}=\text{Hf}$ ou Zr) hidroxilado (CHAVAN et al., 2012), bem como da água condensada no interior das cavidades. Também nessa região é possível identificar bandas ainda menos intensas, relativas aos modos vibracionais $\nu(\text{C-H})$ de aromáticos e alifáticos do anel de benzeno e DMF, no intervalo de $3100\text{-}2850\text{ cm}^{-1}$ (YOST et al., 2022).

Dando ênfase à região da “impressão digital” das amostras, as bandas intensas em 1590 cm^{-1} e 1406 cm^{-1} estão associadas, respectivamente aos modos de estiramento assimétrico, $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$, e simétrico, $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$ dos grupos carboxilatos. Já a banda encontrada em 1536 cm^{-1} é referente aos modos vibracionais $\nu_{\text{anel}}(\text{C}=\text{C})$ do anel aromático presente no ligante orgânico e por consequência, em todos os materiais sintetizados. Em números de ondas menores, os modos de vibração devido à flexão conjunta dos grupos OH e CH se confundem com os modos vibracionais da ligação Zr-O e Hf-O. As bandas localizadas em 791 e 769 cm^{-1} são referentes às vibrações conjuntas dos grupos $\nu(\text{OH})$ e $\nu(\text{CH})$. Já a banda em 702 cm^{-1} é referente ao modo vibracional em conjunto dos grupos $\nu(\text{OH})$, $\nu_{\text{anel}}(\text{C}=\text{C})$ e $\nu(\text{COO}^-)$. As bandas localizadas em torno de 645 e 450 cm^{-1} são referentes ao estiramento das ligações $\text{M}-\mu_3\text{-O}$ e $\text{M}-\mu_3\text{-OH}$, respectivamente. A banda em 533 cm^{-1} está relacionada ao estiramento assimétrico, $\nu_{\text{s}}(\text{M-OC})$, da ligação M-OC. Por fim, a banda referente a vibração dos modos coletivos do ligante H_2bpdc , ν_{bpdc} , está localizada em 1179 cm^{-1} . Todas essas bandas são características da UiO-67 hidroxilada (CHAVAN et al., 2012; YOST et al., 2022).

Figura 37: Espectros de infravermelho das MOFs sintetizadas.

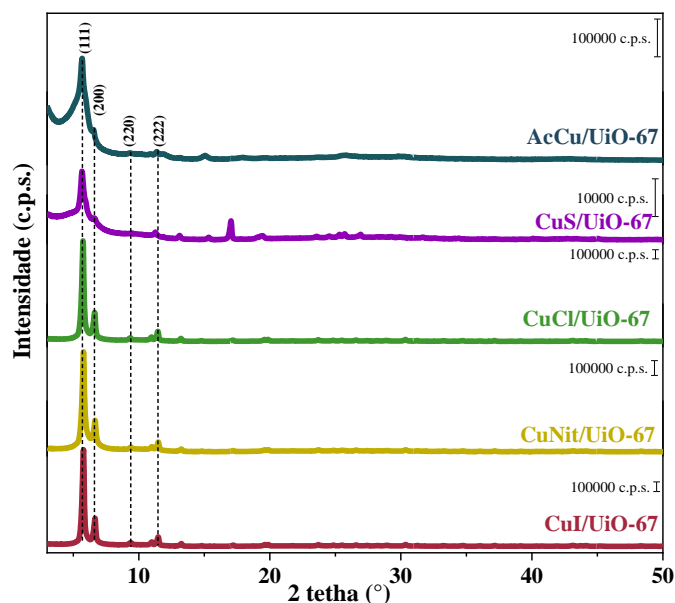
Na tentativa de determinação da melhor rota de síntese de catalisadores de cobre suportados em MOFs do tipo UiO-67 e de seu impacto na estrutura e, logo, no desempenho catalítico dos materiais, nos próximos tópicos serão abordados como o tipo de precursor de cobre, sua carga mássica e a forma de adição desse sítio ativo na Zr-UiO-67 influenciam na produção de etanol a partir da hidrogenação de CO_2 .

5.2. Impacto do precursor de cobre na estrutura e desempenho dos catalisadores aplicados na hidrogenação de CO_2

Inicialmente, o tipo de precursor de cobre empregado na troca iônica foi investigado. Nesta etapa do trabalho, buscou-se definir o catalisador que levasse a um melhor desempenho na produção de etanol. A Figura 38 apresenta os difratogramas de raios X dos catalisadores sintetizados utilizando diferentes precursores de cobre, via troca iônica. Todos apresentam picos referentes à estrutura cristalina da UiO-67, porém, há uma queda da cristalinidade em comparação com o suporte, representada pela redução de intensidade dos principais picos, indicando que a modificação pós-sintética para a adição de cobre alterou parcialmente a

estrutura cristalina da UiO-67. Essa alteração pode ter sido provocada tanto por quantidade de metal adicionado à estrutura (teor mássico teórico de 20%), quanto pela formação de outras fases, a partir do precursor de cobre utilizado.

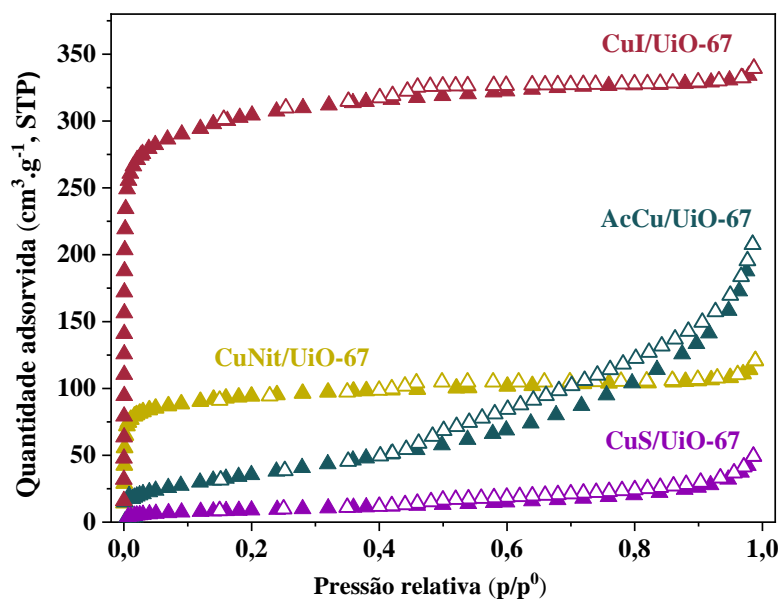
Figura 38: Difratogramas dos catalisadores de Cu suportados na Zr-UiO-67, Cu/UiO-67, a partir do uso de diferentes precursores de cobre.



Não foi possível identificar picos referentes a planos de difração do cobre nos difratogramas apresentados, indicando a dispersão desse metal na MOF. Nickerl et al. (2014) avaliaram o efeito da incorporação de diferentes sais de Cu à UiO-67-bpy na adsorção de H_2S (NICKERL et al., 2014). Por DRX, eles relataram que quedas de cristalinidade foram verificadas quando água foi utilizada como solvente e com o aumento da quantidade de Cu adicionado ao suporte. Além disso, identificaram que os materiais funcionalizados com diferentes precursores de Cu também apresentaram diferentes cristalinidades. Isso indica que os ânions podem ter impacto direto na estabilidade da UiO-67-bpy funcionalizada com diferentes precursores de Cu. Outro ponto que deve ser levado em conta é a formação de outras fases, promovendo a desorganização da estrutura. Como exemplo, o catalisador CuS/UiO-67 apresenta um pico em torno de $16,0^\circ$ que está relacionado com a formação de $ZrSO_4$ (YU et al., 2020).

As propriedades texturais desses catalisadores deste trabalho são estudadas a partir das isotermas de adsorção-dessorção de N_2 apresentadas na Figura 39.

Figura 39: Isotermas de adsorção-dessorção de N₂ dos catalisadores sintetizados com diferentes precursores de cobre.



A variação do precursor de cobre empregado na troca iônica proporcionou a alteração do perfil de isotermas dos catalisadores sintetizados, Figura 39, em relação ao perfil microporoso da Zr-UiO-67, apresentado na Figura 35, bem como em relação às propriedades texturais, apresentadas na Tabela 8. Comparado ao suporte, Zr-UiO-67, os catalisadores CuI/UiO-67 e CuNit/UiO-67 apresentaram a manutenção de um perfil de isoterma microporoso do tipo Ib, porém com redução da quantidade de microporos disponíveis, 0,34 e 0,09 cm³.g⁻¹, respectivamente, devido à presença de cobre na sua estrutura e, provavelmente, do ânion relativo a cada um dos precursores. Já os perfis de isotermas dos catalisadores AcCu/UiO-67 e CuS/UiO-67 apresentaram perfis de isotermas do tipo II, com a presença de histerese que se assemelha ao tipo IV para o catalisador AcCu/UiO-67. Esses materiais não apresentaram a presença de microporos, possuindo área BET de 134,4 m².g⁻¹ e 32,6 m².g⁻¹, respectivamente. A presença de cristais agregados pode estar sendo responsável por uma mesoporosidade interpartícula. Sabendo que o método de síntese e a massa de cobre teórica adicionada e ao suporte foi a mesma para todos os materiais, constata-se uma relação direta entre organização da estrutura cristalina, apresentada pelos difratogramas e as propriedades texturais desses materiais. Os materiais com menor grau de organização de sua estrutura cristalina, AcCu/UiO-67 e CuS/UiO-67, não apresentaram microporos enquanto os materiais com maior semelhança em relação ao suporte apresentaram maior área superficial.

Tabela 8: Propriedades texturais dos catalisadores sintetizados, via troca iônica, com diferentes precursores de cobre.

MOF	^a V _{micro} (cm ³ .g ⁻¹)	^a S _{ext} (m ² .g ⁻¹)	S _{B.E.T.} (m ² .g ⁻¹)	V _{total} (cm ³ .g ⁻¹)
AcCu/UiO-67	-	191,4	134,4	0,26
CuS/UiO-67	-	31,1	32,6	0,05
CuNit/UiO-67	0,09	116,8	-	0,17
CuI/UiO-67	0,34	294,5	-	0,51

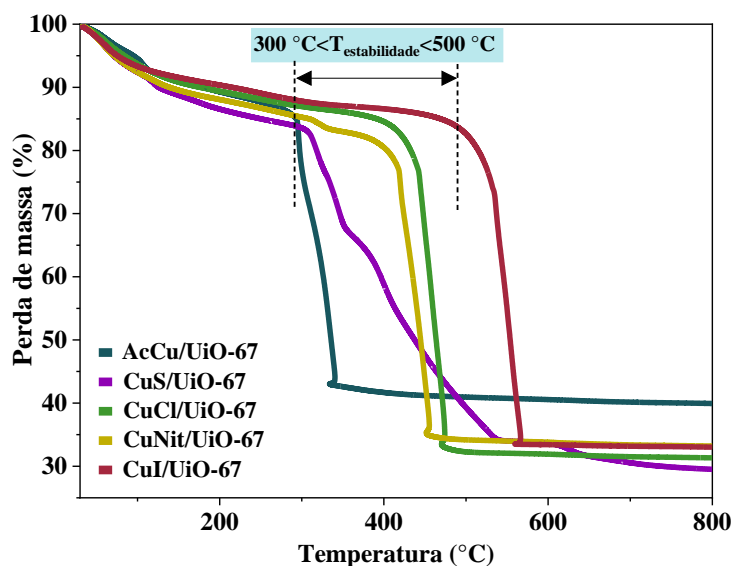
^aÁrea da superfície externa (S_{ext}) e o volume dos microporos (V_{micro}) foram determinados pelo método t-plot (correlação de Harkins-Jura).

A Figura 40 apresenta os termogramas, obtidos em atmosfera oxidante, dos catalisadores Cu/UiO-67 sintetizados com diferentes sais precursores, via troca iônica. É possível observar um decréscimo de estabilidade quando comparados ao suporte, uma vez que há uma pequena degradação da estrutura durante a troca iônica, principalmente em meio aquoso. Assim como na UiO-67, também foi possível observar a presença das três regiões principais de perda de massa, referentes aos mesmos fenômenos (Zr₆O₄(OH)₄(bpdC)₆ → Zr₆O₆(bpdC)₆ → ZrO₂) (GUTTERØD et al., 2020; HESTER et al., 2016). Dentre todos os catalisadores, a CuI/UiO-67 foi a mais estável, enquanto a AcCu/UiO-67 exibiu a menor estabilidade térmica. Por outro lado, a AcCu/UiO-67 apresentou menor perda de massa total (56,80 %). Estes catalisadores não se degradam até pelo menos 300 °C, exibindo a seguinte ordem de estabilidade: AcCu/UiO-67 < CuS/UiO-67 < CuNit/UiO-67 < CuCl/UiO-67 < CuI/UiO-67.

Os termogramas corroboram os dados obtidos por DRX e fisissorção, uma vez que os catalisadores com menor estabilidade térmica (AcCu/UiO-67 e CuS/UiO-67) foram aqueles que apresentaram menor organização cristalina bem como menor volume de poros. Alguns trabalhos na literatura relatam que a UiO-67 apresenta redução de sua organização por conta de sua estabilidade relativa em meio aquoso (BOSCH; ZHANG; ZHOU, 2014; HEALY et al., 2020; HOWARTH et al., 2016). Para avaliar se a estabilidade térmica é reduzida por conta do método de síntese (troca iônica em solução aquosa), o suporte (Zr-UiO-67) foi adicionado em água e agitado durante 24 h, simulando a troca iônica. Após a centrifugação e secagem desse material a análise termogravimétrica foi realizada. Esse termograma se encontra no Apêndice B. Não se verificou redução significativa da temperatura de estabilidade do material

sintetizado em relação ao material após a agitação em água por 24 h. Logo, se a modificação pós-sintética em meio aquoso não é responsável pelo impacto pronunciado na estabilidade térmica desses materiais, o precursor de cobre adicionado à síntese passa a ser o principal responsável pela alteração na estrutura após a modificação pós-sintética, reduzindo a organização e, por consequência, seu volume de poros e sua estabilidade térmica.

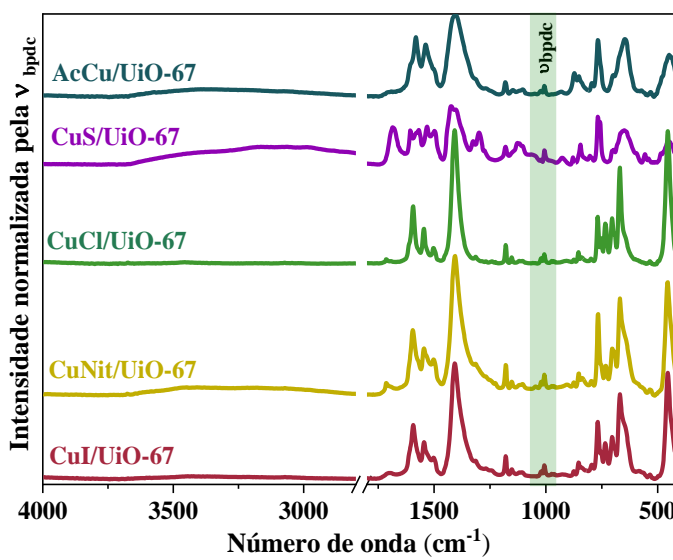
Figura 40: Termogramas, sob atmosfera oxidante, dos catalisadores de Cu suportados na UiO-67 (Cu-UiO-67), a partir do uso de diferentes precursores de cobre.



A Figura 41 apresenta os espectros de infravermelho dos catalisadores sintetizados com a incorporação de diferentes precursores de Cu em sua estrutura. A partir da Figura 41 é possível observar a presença de todas as bandas características do suporte UiO-67, já comentados, nos materiais obtidos com diferentes precursores de cobre. Desde números de ondas menores, há a presença de bandas localizadas em torno de 540 cm^{-1} relacionadas ao estiramento assimétrico, $\nu_s(\text{Zr-OC})$, da ligação Zr-OC, além de bandas referentes ao estiramento da ligação Zr- μ_3 -OH, em 450 cm^{-1} e Zr- μ_3 -O em 645 cm^{-1} . Nessa última, observa-se uma redução da intensidade para as amostras AcCu/UiO-67 e CuS/UiO-67 que pode estar relacionada com a diminuição dessas ligações presentes na amostra e que estão diretamente relacionadas com a organização da estrutura. Também estão presentes bandas intensas em 1590 e 1406 cm^{-1} relacionadas aos modos de estiramento assimétrico, $\nu_{as}(\text{COO}^-)$, e simétrico, $\nu_s(\text{COO}^-)$ dos grupos carboxilatos, assim como as bandas relativas ao $\nu_{anel}(\text{C=C})$ do anel aromático presente no ligante orgânico (1536 cm^{-1}). Finalmente, a banda referente à vibração dos modos coletivos do ligante H_2bpdc , ν_{bpdc} , também está localizada em 1179 cm^{-1} . A

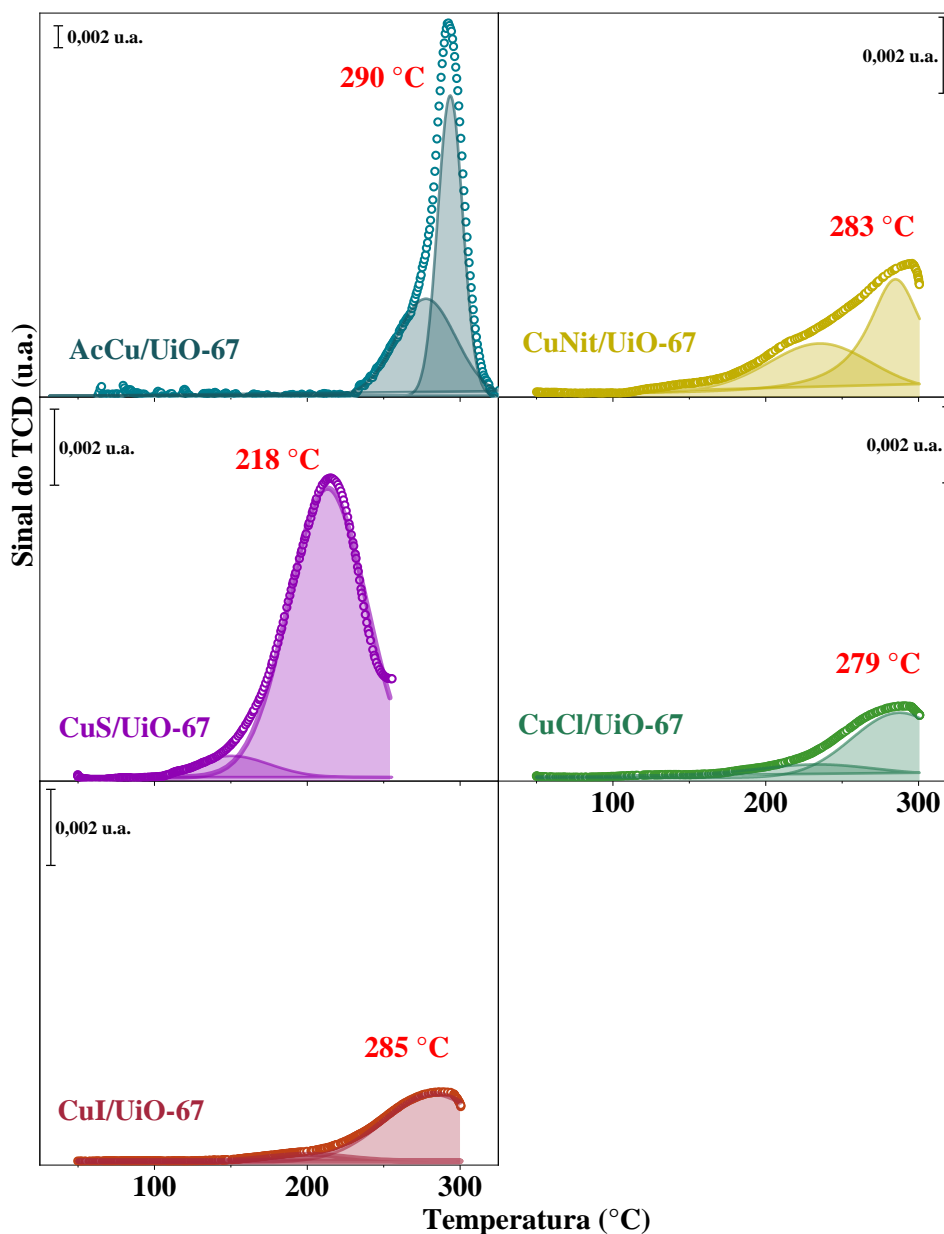
presença desses grupos químicos indica que após a adição do metal, a estrutura química do suporte se mantém. Ademais, bandas vibracionais referentes às ligações com o cobre não podem ser visualizadas nessa faixa do espectro.

Figura 41: Espectros de infravermelho dos catalisadores de Cu suportados na UiO-67 (Cu-UiO-67), a partir do uso de diferentes precursores de cobre.



A Figura 42 apresenta os resultados das análises de redução a temperatura programada com H_2 dos catalisadores com diferentes precursores de cobre. A partir dela é possível compreender o comportamento redutivo de cada material. O suporte não apresentou nenhum pico na faixa de temperatura estudada, uma vez que a redução das espécies de Zr presentes nas Zr-UiOs ocorre em regiões próximas à temperatura de $552\text{ }^\circ\text{C}$ (PAN et al., 2020).

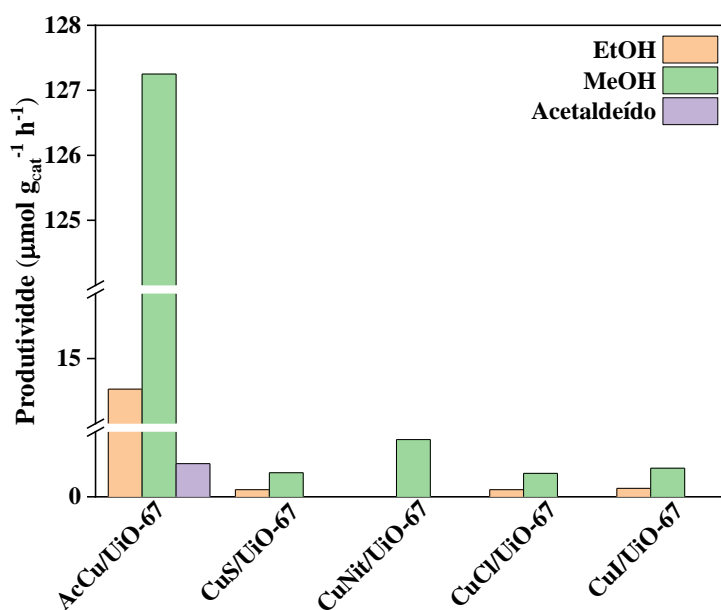
Observa-se, em todos os catalisadores, a presença de dois picos, referentes à redução direta de Cu^{2+} à cobre metálico ($CuO + H_2 \rightarrow H_2O + 2Cu^0$). O primeiro deles, está relacionado à redução de Cu mais disperso na superfície enquanto o segundo, está associado a maiores clusters de Cu (PAN et al., 2020). Dentre todas as amostras, os catalisadores CuNit/UiO-67, CuCl/UiO-67 e CuI/UiO-67 apresentaram menor consumo de H_2 , inferior a $3\ \mu\text{mol.g}_{\text{cat}}^{-1}$, refletidos em sinais de menor intensidade apresentados na Figura 41. O catalisador CuS/UiO-67 também apresentou o mesmo comportamento, porém com a presença de picos mais intensos, centrados em temperaturas menores ($150\text{ }^\circ\text{C}$ e $215\text{ }^\circ\text{C}$, respectivamente), porém não ultrapassando o consumo de H_2 de $10\ \mu\text{mol.g}_{\text{cat}}^{-1}$.

Figura 42: RTP-H₂ dos catalisadores sintetizados com diferentes precursores de cobre.

Comparado aos outros materiais, o catalisador AcCu/UiO-67 apresentou o maior consumo de hidrogênio, $189 \mu\text{mol.g}_{\text{cat}}^{-1}$, com a presença de dois picos centrados nas temperaturas de $270 \text{ }^\circ\text{C}$ e $290 \text{ }^\circ\text{C}$, conforme apresentado na Figura 42. Esses também estão associados à redução direta de Cu^{2+} a cobre metálico, onde o componente mais disperso é reduzido em temperaturas mais baixas e o CuO em maiores aglomerados é reduzido em temperaturas mais altas (JIANG; ZHANG; YAN, 2015). Dessa forma, para que as espécies sejam completamente reduzidas à Cu^0 e, logo, ativas na reação de hidrogenação de CO_2 , é necessário que a temperatura de ativação esteja próxima de $280 \text{ }^\circ\text{C}$ tendo em vista a estabilidade térmica limite desses materiais, que está em torno de $300 \text{ }^\circ\text{C}$.

O impacto do precursor de Cu utilizado na síntese do catalisador foi avaliado usando o H₂ como correagente da reação de hidrogenação do CO₂, conforme ilustrado na Figura 43, na temperatura de reação igual a 260 °C, razão molar H₂/CO₂ =3 e temperatura de ativação (T_{ativação}) igual a 280 °C. A T_{ativação} foi escolhida com base nos resultados de RTP-H₂ (Figura 41), que mostra que ocorre redução completa de todos os catalisadores em temperaturas próximas a 280 °C. Os ensaios catalíticos foram realizados com 100 mg de catalisador, em um reator de leito fixo, sob fluxo contínuo, com vazão total de gases de alimentação igual a 40 mL.min⁻¹ e pressão atmosférica.

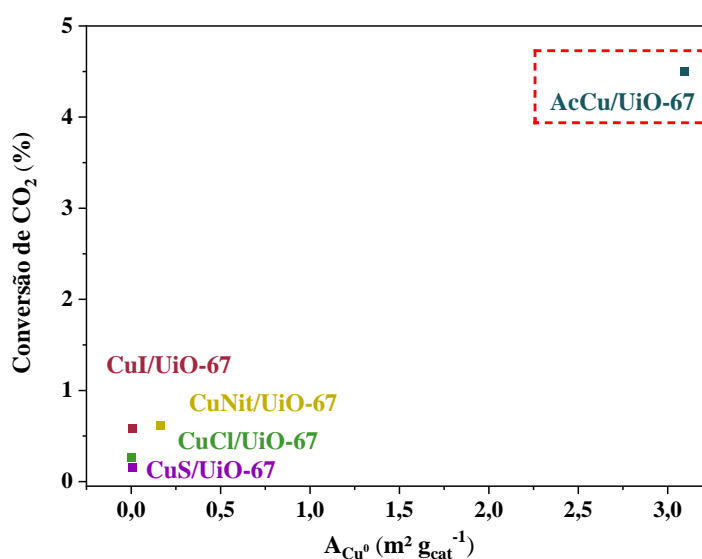
Figura 43: Produtividade de líquidos na reação de hidrogenação de CO₂ usando H₂ como correagente. Influência do precursor de cobre na produtividade de álcoois e oxigenados usando razão molar H₂/CO₂ =3, T_{ativação}=280 °C e T=260 °C.



De forma geral, todos os materiais levaram à formação de metanol e etanol, ainda que em pequenas quantidades. Os catalisadores CuS/Uio-67, CuNit/Uio-67, CuCl/Uio-67 e CuI/Uio-67 alcançaram produtividades de metanol e etanol que não ultrapassaram, respectivamente, 0,88 µmol_{MeOH}.h⁻¹.g_{cat}⁻¹ e 0,13 µmol_{EtOH}.h⁻¹.g_{cat}⁻¹. O catalisador AcCu/Uio-67, por sua vez, produziu metanol, etanol, acetaldeído e CO. A formação de acetaldeído nessas reações será discutida mais à frente. Ela foi comprovada tanto pela injeção de solução padrão no método do GC-FID utilizado, quanto pela injeção dos produtos reacionais e solução padrão em cromatógrafo a gás acoplado com espectrômetro de massas (GC-MS), resultados apresentados no apêndice B. Comparado aos outros materiais, o catalisador AcCu/Uio-67

alcançou produtividade de metanol de $127,25 \mu\text{mol}_{\text{MeOH}} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$, cerca de 120 vezes superior aos demais catalisadores. Esse desempenho está em sintonia com o obtido por Tada et al. (2019), que avaliaram a influência do precursor de Cu suportados em ZrO_2 na hidrogenação de CO_2 para a produção de metanol. Esses autores concluíram que o uso do precursor acetato de cobre (AcCu) promoveu o melhor desempenho catalítico dentre todos os catalisadores devido à maior presença de sítios ativos formados por Cu/ZrO_2 , uma vez que a área metálica e dispersão de Cu^{2+} foi superior aos demais catalisadores (TADA et al., 2019) sendo esses, parâmetros fundamentais para a obtenção de melhor eficiência catalítica (DASIREDDY; LIKOZAR, 2019). Esse comportamento também pode ser observado ao comparar a área metálica desses materiais com a conversão de CO_2 de cada um deles, Figura 44, onde observa-se uma área metálica de Cu^0 do catalisador AcCu/UiO-67 de $3,1 \text{ m}^2 \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$, muito superior aos demais catalisadores, que não ultrapassaram $0,2 \text{ m}^2 \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$. Esses resultados também estão em concordância aos perfis de RTP- H_2 apresentados, onde o consumo de H_2 é superior para o catalisador AcCu/UiO-67, indicando a presença de uma maior quantidade de sítios ativos e, logo, melhor desempenho catalítico. Dessa forma, o acetato como precursor possibilitou maior incorporação de cobre na estrutura, ou seja, a troca iônica foi mais efetiva.

Figura 44: Relação entre área de cobre metálico (A_{Cu^0}) e conversão de CO_2 dos catalisadores sintetizados a partir de precursores de cobre distintos.

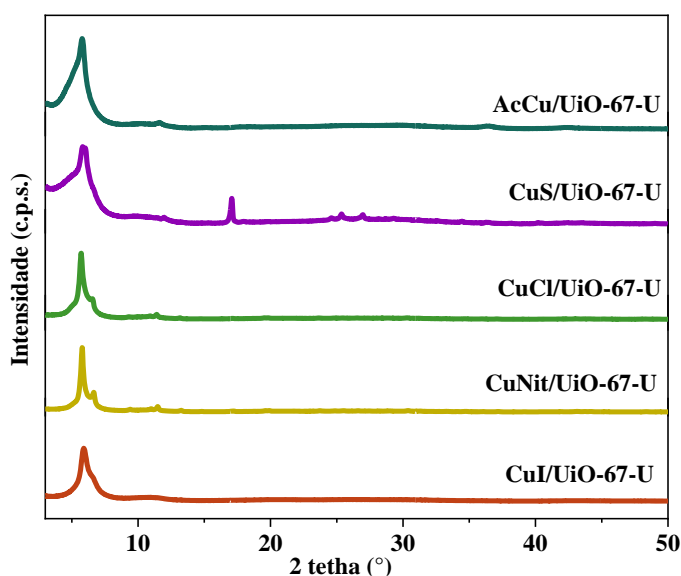


O catalisador AcCu/UiO-67 apresentou a formação de etanol e acetaldeído com produtividades de, respectivamente, $14,5 \mu\text{mol}_{\text{EtOH}} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$ e $0,51 \mu\text{mol}_{\text{Acetal}} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$. Esse material também foi único a formar CO , com produtividade de $2026 \mu\text{mol}_{\text{CO}} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$, por

meio da reação reversa de deslocamento gás-água (*Reverse Water Gas Shift*, RWGS), indicando que a formação de CO possa estar diretamente relacionada com a formação dos outros produtos (metanol, etanol e acetaldeído), obtidos em concentrações mais elevadas em comparação aos demais catalisadores. Isso é possível já que, uma das possíveis rotas de formação do etanol a partir da hidrogenação de CO₂ ocorre por meio da geração de intermediários C1, como o CO* e CH_x* que podem se acoplar e/ou ser hidrogenados para a formação de álcoois e oxigenados (ZENG et al., 2021). Assim, o aumento dos produtos gerados com a formação de CO pode indicar que a formação dos produtos líquidos também está relacionada a esse processo.

Após a reação de hidrogenação de CO₂, esses materiais foram investigados por difratometria de raios X e os resultados obtidos estão apresentados na Figura 45, que indicam manutenção da estrutura cristalina dessas amostras após a reação. Porém é possível notar a queda da cristalinidade por meio da redução da intensidade dos picos característicos da UiO-67, principalmente para as amostras CuI/UiO-67, CuCl/UiO-67 e CuS/UiO-67. O catalisador AcCu/UiO-67, que apresentou melhor desempenho catalítico em comparação aos outros materiais, não sofreu variação significativa após a reação.

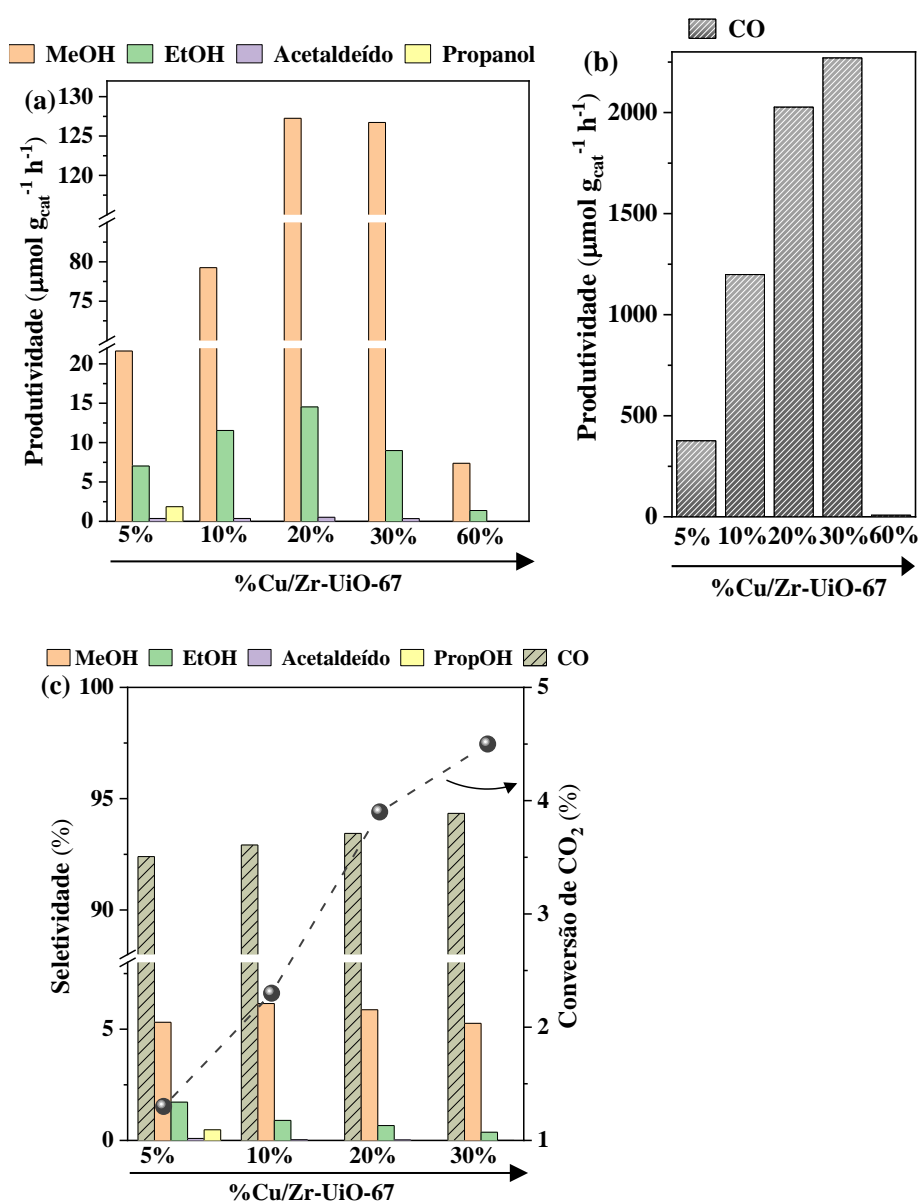
Figura 45: Difrátogramas dos catalisadores com diferentes precursores após a reação de hidrogenação de CO₂ durante 3 h e T=260 °C.



5.3. Impacto da carga de cobre na estrutura e desempenho dos catalisadores AcCu/UiO-67 aplicados na hidrogenação de CO₂

Tendo em vista o melhor desempenho catalítico ao utilizar o acetato de cobre como precursor, a Figura 46 apresenta a influência da carga teórica de cobre em catalisadores AcCu/UiO-67 na produtividade da reação de hidrogenação de CO₂ em relação aos álcoois, com razão molar de H₂/CO₂ =3 e temperatura de 260°C.

Figura 46: Produtividade e seletividade na reação de hidrogenação de CO₂ usando H₂ como correagente. Influência da carga de Cu na produtividade de compostos oxigenados usando razão molar H₂/CO₂ =3, T_{ativação}=280 °C e T=260 °C.



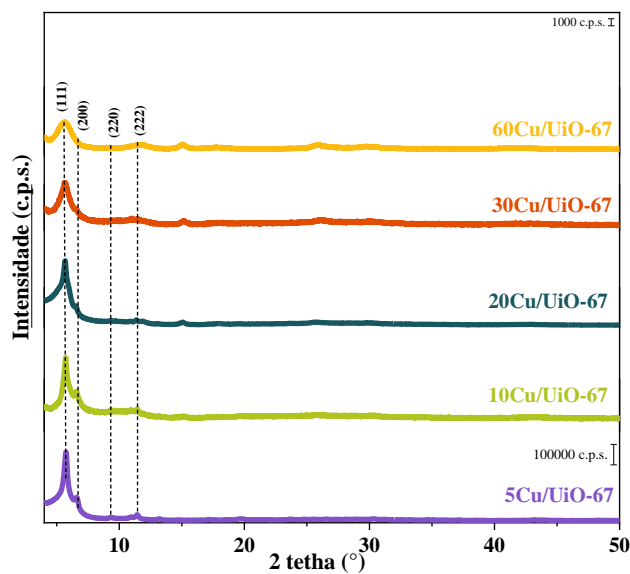
Nas condições estudadas, foi possível verificar a formação de álcoois, acetaldeído e CO como produtos da reação em todos os catalisadores avaliados. A formação de acetaldeído nas reações de hidrogenação de CO₂ foi observada por Gnanamani et al. (2016) com catalisadores de Co-Fe promovidos com K. Nesse trabalho, observou-se que a reação RWGS foi promovida, gerando CO que, por sua vez, se ligou a radicais formil (CH₃*) estabilizados pelo sítio ativo, dando origem a grupos carboxilatos estabilizados pelo K que, após hidrogenação, dá origem ao acetaldeído. Em catalisadores de Cu suportados em MOFs, An et al. (2019), propuseram um mecanismo de formação de etanol sobre sítios bimetálicos de Cu^I promovidos com metais alcalinos. Segundo esses autores, as cadeias de carbono cresceram através de um ataque nucleofílico no carbono de metanol por um radical formil que pôde ser estabilizado pelo cátion alcalino, resultando na formação de acetaldeído. Finalmente, a eliminação redutiva levou à formação de metanol, etanol e H₂O, bem como à regeneração desses sítios. Dessa forma, a formação de acetaldeído seria parte do processo da formação do etanol e a ausência de promotores alcalinos podem levar à sua desestabilização. Em ambos os trabalhos há o auxílio de promotores e a formação de acetaldeído e etanol a partir de hidrogenação de CO₂, porém por rotas distintas. A pressão e temperatura em que essas reações ocorrem também pode ser outro ponto importante, já que o a RWGS para formação do CO é endotérmica e atua fortemente em temperaturas mais altas. Levando em consideração que essas reações ocorrem na temperatura de 260°C, a formação de CO pode passar a ser importante para a formação dos produtos líquidos. Como há a formação de álcoois, acetaldeído e CO nas reações, há a possibilidade de que ambas as rotas possam atuar de forma simultânea, onde o etanol seja produzido a partir de acoplamento entre intermediários como o CO* e CH_x* ou ainda seja formado utilizando o metanol e acetaldeído adsorvidos como intermediários.

O aumento da carga nominal de cobre de 10 para 30% em massa resultou em um impacto positivo na produtividade de metanol e em um aumento na seletividade de CO e conversão de CO₂. Além disso, o catalisador contendo 20% de Cu apresentou o melhor desempenho para a formação de metanol, alcançando uma produtividade de 14,5 μmol_{EtOH}.h⁻¹.g_{Cu}⁻¹ e menor seletividade ao CO, em comparação com o catalisador 30Cu/UiO-67. Aumentar a carga de Cu para 60% em massa (60Cu/UiO-67) levou a uma queda drástica no desempenho catalítico do material.

Os difratogramas de raios X dos catalisadores sintetizados, apresentados na Figura 47 podem auxiliar na discussão. Apesar da variação da carga de cobre nesses catalisadores, a dispersão desse sítio ativo permanece alta, não sendo possível visualizar picos característicos

desse metal nos difratogramas. Observa-se a manutenção da estrutura cristalina da UiO-67, porém com redução da intensidade dos picos referentes aos planos cristalinos com o aumento da carga de cobre, havendo o desordenamento da estrutura. Essa desorganização tem impacto direto na catálise.

Figura 47: Difratogramas dos catalisadores sintetizados com variação da carga de cobre.

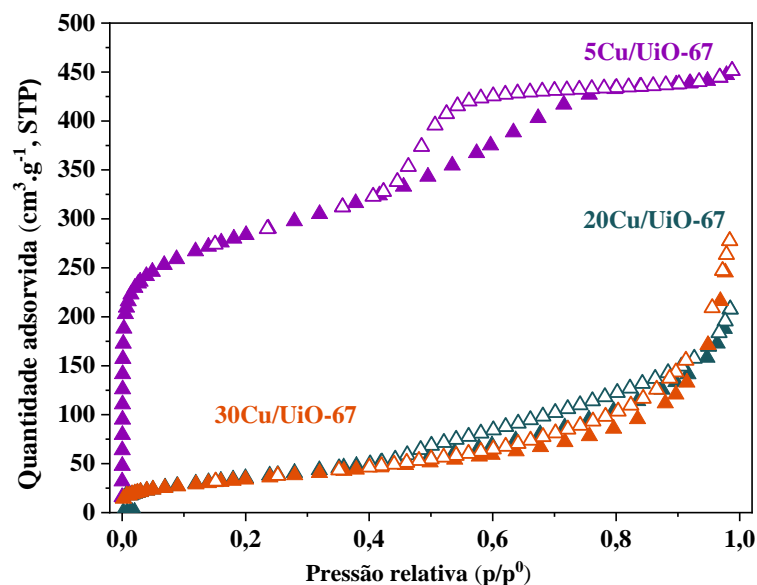


O aumento da produtividade de metanol e da conversão de CO_2 com o aumento da carga de cobre, Figura 46a, está diretamente relacionado com o número de sítios ativos disponíveis. Esse aumento leva à redução do grau de organização do catalisador, como já citado. Isso se deve ao crescimento de clusters de Cu que impactam na organização da rede cristalina, podendo haver a formação de aglomerados desordenados nos poros ou mesmo na superfície externa do suporte, como proposto por Zhu et al. (2020), que variaram a carga de cobre na UiO-66, via troca iônica, e estimaram o número de coordenação de ligações entre Cu-Cu, Cu-O e Cu-Zr por EXAFS. A partir disso, esses autores verificaram que número de coordenação da ligação Cu-Cu era muito maior para o catalisador com maior %Cu e que nele não havia a presença dessas outras ligações. Isso indica que o excesso de cobre reduz não só a organização como também dificulta a interação entre o suporte e o sítio ativo, que é benéfica para a reação e tem sido relatada como essencial para o desempenho de catalisadores suportados por MOFs (KOBAYASHI et al., 2019; ZHU et al., 2020). Por outro lado, apesar do catalisador 5Cu/UiO-67 ter apresentado metade da produtividade de etanol em comparação ao 20Cu/UiO-67, ele apresentou produtividade e seletividade ao CO muito menores, Figuras 46b-c, além de manter uma estrutura cristalina mais organizada. Tendo em vista a busca por

condições que favorecessem a produtividade dos álcoois, especialmente do etanol, e manutenção das características cristalinas que podem impactar na estabilidade desse material, a carga de 5% se apresenta como promissora.

A Figura 48 apresenta as isotermas de adsorção-dessorção de N_2 dos catalisadores com diferentes teores de cobre. Observa-se, como esperado, a alteração das isotermas com o aumento da carga de cobre, devido à obstrução dos poros, causando a desorganização da estrutura, já observada nos difratogramas. A redução da capacidade de adsorção também foi mostrada por PAN et al. (2020b), mas para cargas de cobre menores (1-5%), incorporadas à UiO-66. No presente trabalho, o aumento da carga de cobre a partir de 20% foi capaz de alterar o perfil das amostras, havendo a redução do volume total de poros pela metade quando comparadas àquela contendo 5% de Cu. A isoterma do catalisador 5Cu/UiO-67, porém, ainda apresenta um perfil microporoso, com uma rápida adsorção de N_2 em baixas pressões, porém com a presença de histerese que pode ser associada a um preenchimento interpartícula.

Figura 48: Isotermas de adsorção-dessorção de N_2 dos catalisadores sintetizados com variação da carga de cobre.



As propriedades texturais desses materiais são apresentadas na Tabela 9, onde se observa um volume de microporos de $0,23 \text{ cm}^3 \cdot g^{-1}$ para o catalisador 5Cu/UiO-67, metade do valor observado para o suporte, Zr-UiO-67. As amostras com 20% e 30% de Cu não apresentaram microporos, devido ao excesso de cobre, que resultou em obstrução dos poros

menores. Esses materiais apresentaram ainda redução do volume total de poros em comparação ao catalisador 5Cu/UiO-67.

Tabela 9: Propriedades texturais dos catalisadores sintetizados, via troca iônica, com diferentes cargas de cobre.

MOF	^a V _{micro} (cm ³ .g ⁻¹)	^a S _{ext} (m ² .g ⁻¹)	S _{B.E.T.} (m ² .g ⁻¹)	V _{total} (cm ³ .g ⁻¹)
Cu5/UiO-67	0,23	472,2	-	0,69
Cu20/UiO-67	-	191,4	134,4	0,3
Cu30/UiO-67	-	139,2	122,7	0,26

^aA área da superfície externa (S_{ext}) e o volume dos microporos (V_{micro}) foram determinados pelo método t-plot (correlação de Harkins-Jura).

As imagens de microscopia eletrônica de transmissão desses materiais estão apresentadas na Figura 49. Percebe-se, de forma geral, uma alta dispersão de partículas de cobre presente na Zr-UiO-67. Essas partículas apresentam um formato esférico bem definido. Há a conseqüente formação de aglomerados maiores com o aumento da sua carga desde 10% (Figura 49a) até 60% (Figura 49e). A distribuição de tamanho de partícula pode ser observada nas Figuras 49g-49h para os catalisadores contendo 10 e 60% de Cu. A partir delas foi possível verificar que o tamanho médio das partículas de cobre varia, principalmente entre 1-2,5 nm para o catalisador 10Cu/UiO-67, e com o aumento da carga de cobre para 60% ocorreu aglomeração que resultou em aumento de tamanho de partícula, que se apresenta principalmente entre 10-22 nm. A alta resolução da Figura 49f permitiu identificar a presença do plano de difração (111) do cobre metálico com distância interplanar d₁₁₁ em torno de 0,208 nm. As imagens de mapeamento químico por microscopia eletrônica de transmissão (STEM-EDS), apresentada na Figura 50 para as amostras 30Cu/UiO-67(a) e 10Cu/UiO-67, mostram que o Cu está distribuído homogeneamente na MOF (Figuras 50a – b). Esta distribuição homogênea de nanopartículas mantém a estrutura porosa da MOF, principalmente em catalisadores que contém menores quantidades de Cu.

Figura 49: Imagens de microscopia eletrônica de transmissão no modo varredura (STEM) em campo claro e campo escuro e alta resolução (HRTEM) e distribuição de tamanho de partícula do cobre dos catalisadores -10Cu/UiO-67 (a) e (g); 20Cu/UiO-67 (b) e (c); 30Cu/UiO-67 (d) e (f); 60Cu/UiO-67 (e) e (h) com ampliações entre 28.000x-160.000x para o modo STEM e 800.000x para o modo HRTEM. Esses materiais foram reduzidos em fluxo de H₂ na temperatura de 280° C durante 1h.

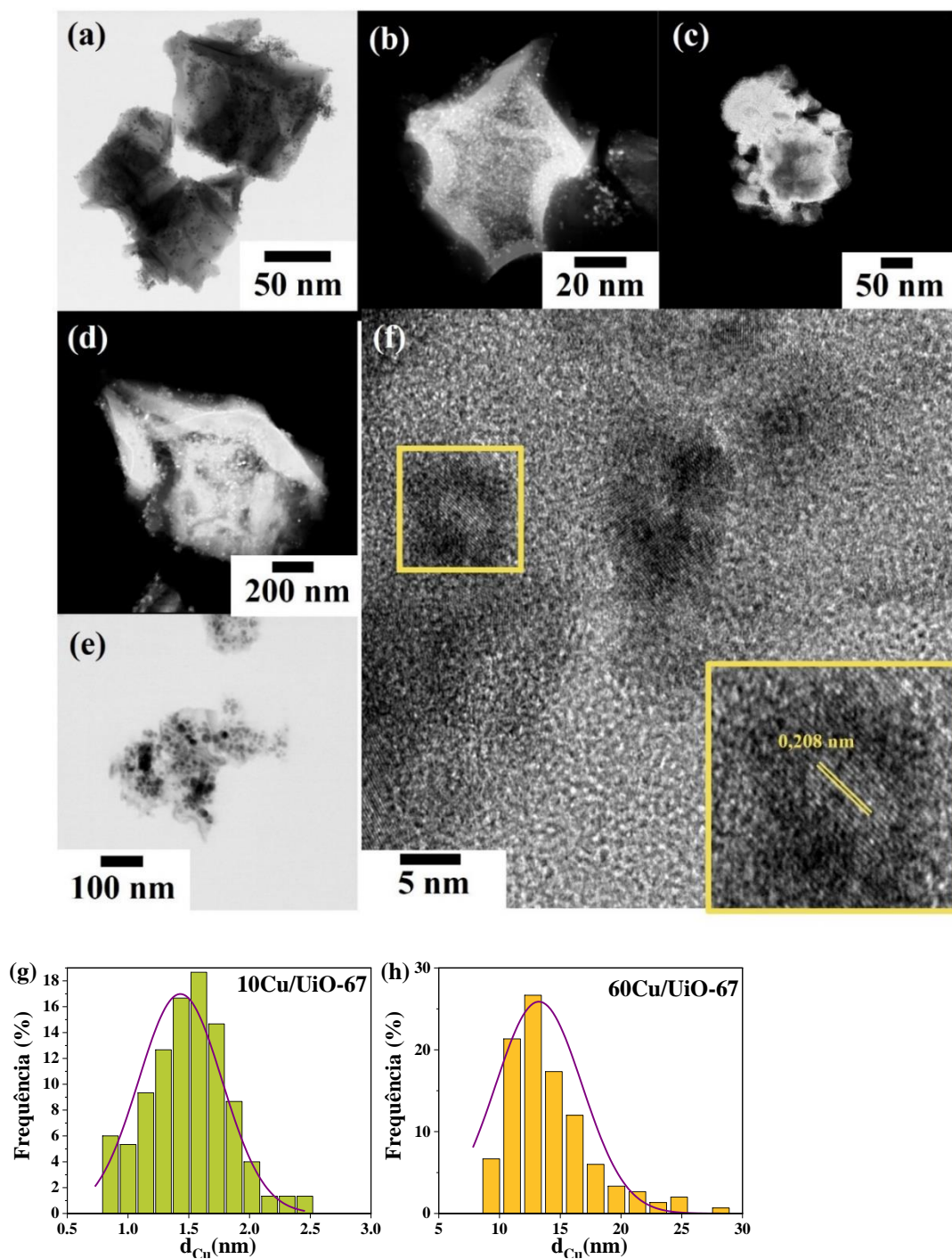
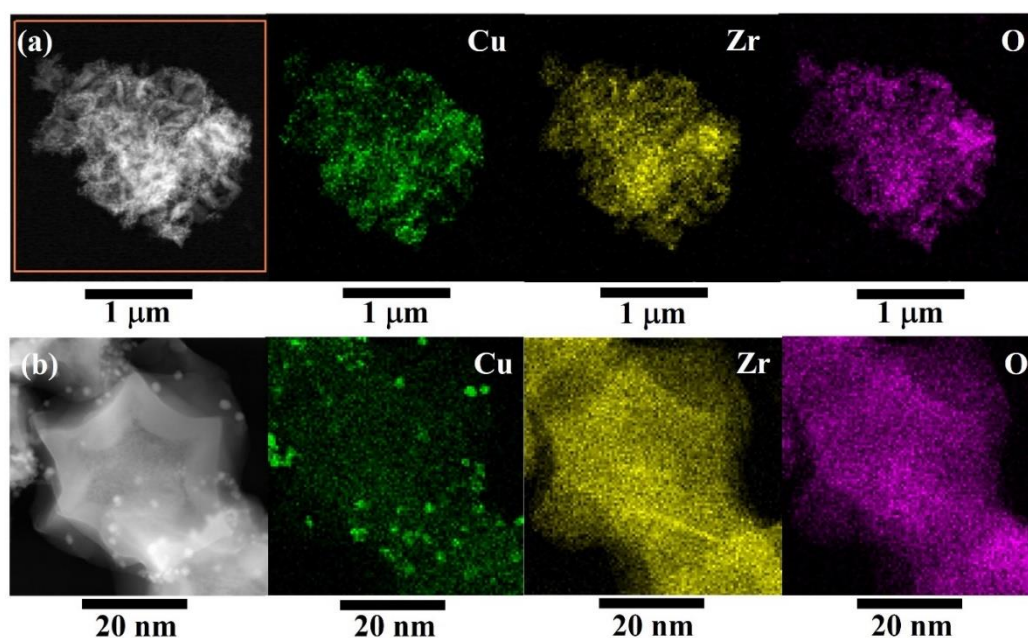


Figura 50: Imagens de mapeamento químico dos elementos cobre (Cu), zircônio (Zr) e oxigênio (O) dos catalisadores 30Cu/UiO-67(a) e 10Cu/UiO-67 (b) a partir de microscopia eletrônica de transmissão no modo varredura (STEM-EDS) com ampliações de 40.000x e 225.000x, respectivamente. Esses materiais foram reduzidos em fluxo de H₂ na temperatura de 280° C durante 1h.



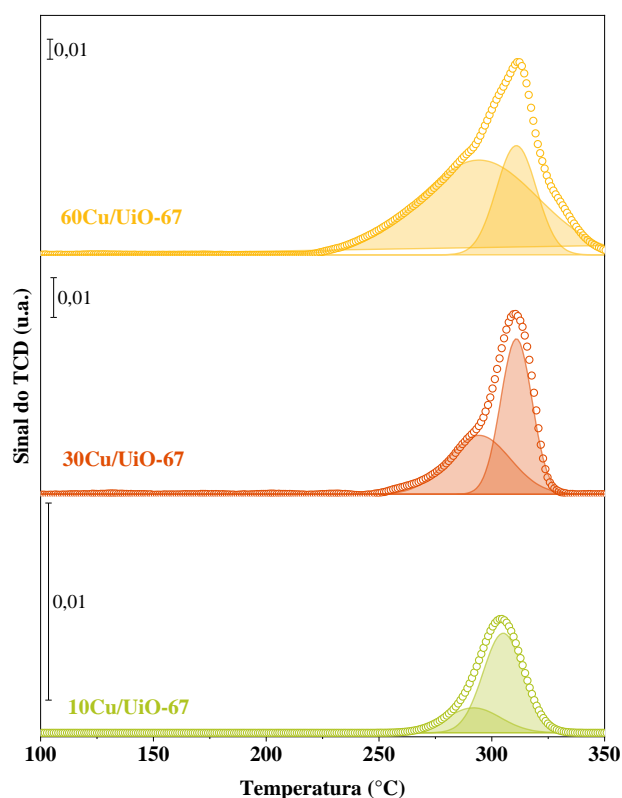
A partir da análise química por MET-EDS em regiões distintas, foi possível determinar as razões Cu/Zr presentes nos catalisadores contendo cargas de Cu entre 10-60%. A Tabela 10 apresenta estes resultados. As razões Zr/Cu experimentais variam entre 0,27-3,59 e se mantiveram próximas dos valores teóricos adicionados.

Tabela 10: Razão Cu/Zr (m/m) obtida por MET-EDS dos catalisadores sintetizados com diferentes % de Cu.

Catalisador	% teórico de Cu mássico	Cu/Zr (m/m)	
		Teórico	Experimental
Cu/UiO-67	10	0,27	0,27
	20	0,62	0,53
	30	1,05	0,74
	60	3,67	3,59

A Figura 51 apresenta os resultados das análises de redução a temperatura programada com H_2 dos catalisadores sintetizados com variação da carga de cobre. Assim como já mostrado na Figura 42, não é possível observar, na região entre 100-330 °C, a presença de picos referente à redução do zircônio presente na estrutura, pois este apenas alcança a redução em faixas de temperaturas maiores. Há a presença de dois picos sobrepostos com diferentes intensidades associados à redução direta de Cu^{2+} a cobre metálico (PAN et al., 2020). Essas intensidades são mais pronunciadas conforme há o aumento da carga de cobre adicionada à estrutura da MOF. O consumo de H_2 para os catalisadores 10Cu/UiO-67, 30Cu/UiO-67 e 60Cu/UiO-67 foi de, respectivamente, 29 $\mu m.g_{cat}^{-1}$, 282 $\mu m.g_{cat}^{-1}$ e 825 $\mu m.g_{cat}^{-1}$. Esse aumento do consumo é esperado uma vez que há o acréscimo substancial de cobre na estrutura. A redução quase total das espécies de Cu na temperatura de 280 °C, em concordância com a limitação térmica desses materiais (ca. 300 °C) foi determinante para a escolha desta como temperatura de ativação.

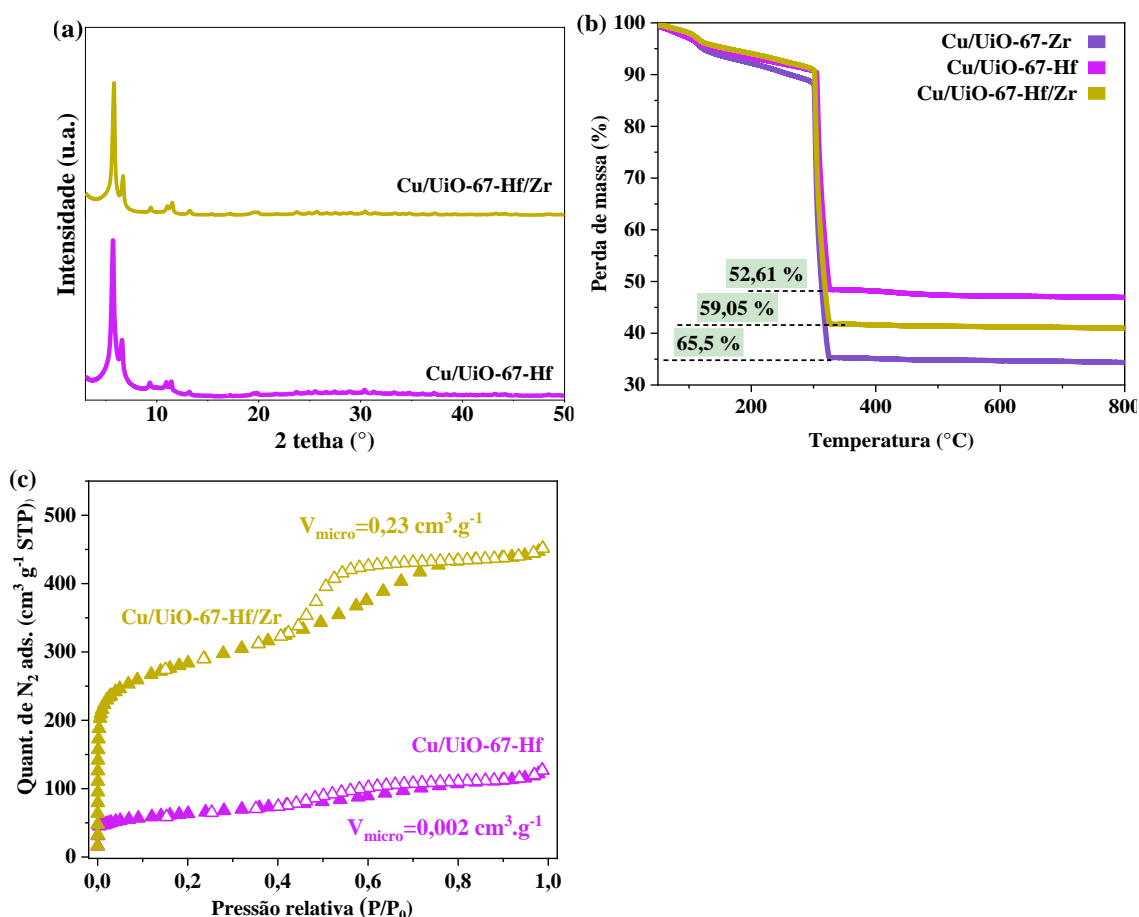
Figura 51: RTP- H_2 dos catalisadores sintetizados com variação da carga de cobre.



5.4. Impacto de centro metálico M (Zr,Hf ou Hf/Zr) no desempenho catalítico de Cu/UiO-67-M aplicado na hidrogenação do CO₂

A Figura 52 apresenta os difratogramas de raios X, os termogramas e a fisissorção de N₂ dos catalisadores de cobre suportados em MOFs sintetizadas com centros metálicos de háfnio (Cu/UiO-67-Hf) e de háfnio e zircônio (Cu/UiO-67-Hf/Zr). A partir destes difratogramas (Figura 52a) confirma-se a manutenção da estrutura cristalina da UiO-67, com a alteração dos centros metálicos (Zr, Hf/Zr e Hf), após a adição do cobre (HESTER et al., 2016; ØIEN et al., 2014), com uma leve redução da cristalinidade e da organização dessas estruturas em relação aos difratogramas apresentados pelos suportes (Figura 32).

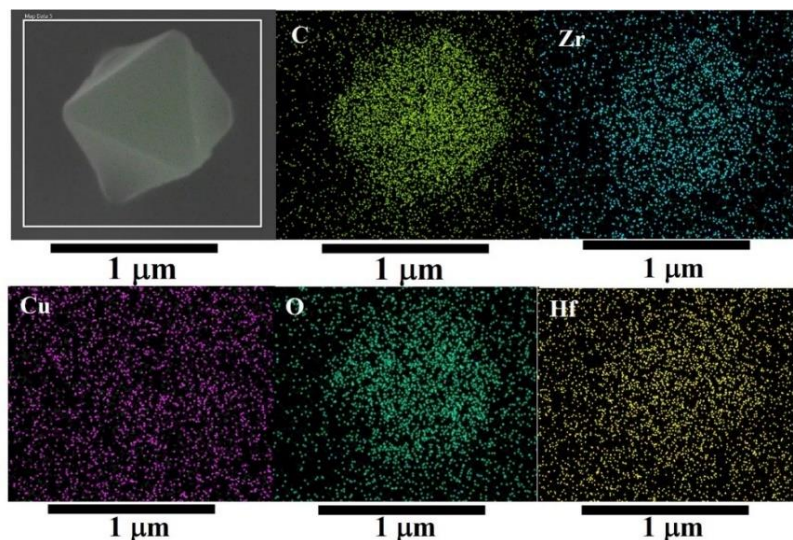
Figura 52: Difratogramas de raio X (a), Termogramas em atmosfera oxidante (b) e Isotermas de adsorção-dessorção de N₂ (c) dos catalisadores sintetizados com alteração do centro metálico.



Nos termogramas mostrados na Figura 52b observa-se que eventos de perda de massa desses materiais também se mantêm em linha com que tem sido reportado pela literatura (HESTER et al., 2016; SANNES et al., 2023). Ademais, verifica-se menor perda de massa no catalisador contendo Hf como centro metálico. Conforme já discutido na Figura 34, a maior perda de massa está relacionada à quantidade de orgânicos presentes, porém como cada estrutura contém clusters metálicos distintos, uma comparação entre a estrutura ideal de cada uma dessas MOFs e a sintetizada foi necessária para se chegar à conclusão de que o suporte Hf-UiO-67 contém uma menor quantidade de defeitos na sua estrutura. Esses catalisadores apresentaram estabilidade térmica em torno de 300 °C, em concordância com a redução de organização apresentada pelos difratogramas de raios-X. A partir da Figura 52c fica evidente uma alteração do perfil das isotermas com a adição de cobre aos suportes contendo Hf ou Hf/Zr como centro metálico em relação ao suporte não-promovido, havendo uma diminuição da área específica, bem como do volume de microporos dos materiais. Os volumes de microporos (V_{micro}) são iguais a 0,23 cm³.g⁻¹ e 0,002 cm³.g⁻¹, respectivamente para os catalisadores Cu/UiO-67-Zr/Hf e Cu/UiO-67-Hf.

A Figura 53 apresenta o mapeamento dos elementos constituintes do catalisador Cu/UiO-67-Hf/Zr após ser reduzido em fluxo de H₂ durante 1h na temperatura de 260 °C. Observa-se a presença de todos os elementos citados na síntese, incluindo Hf e Cu, com boa dispersão na partícula. Também foram realizadas análises de composição por MEV-EDS nos catalisadores Cu/UiO-67-Zr, Cu/UiO-67-Hf/Zr e Cu/UiO-67-Hf, em quatro regiões distintas. É possível constatar a presença de Cu, em massa, com teor entre 4,3-4,6%, próximos ao teor adicionado por troca iônica (5% de Cu em relação à massa da MOF). Já para o catalisador Hf/Zr-UiO-67-Cu foi possível confirmar a razão molar Hf/Zr = 1, indicando que a MOF Hf/Zr-UiO-67 contém de forma equimolar clusters Zr⁴⁺ e Hf⁴⁺. Esses resultados estão em concordância com as quantidades adicionadas de cada um dos constituintes nas sínteses realizadas.

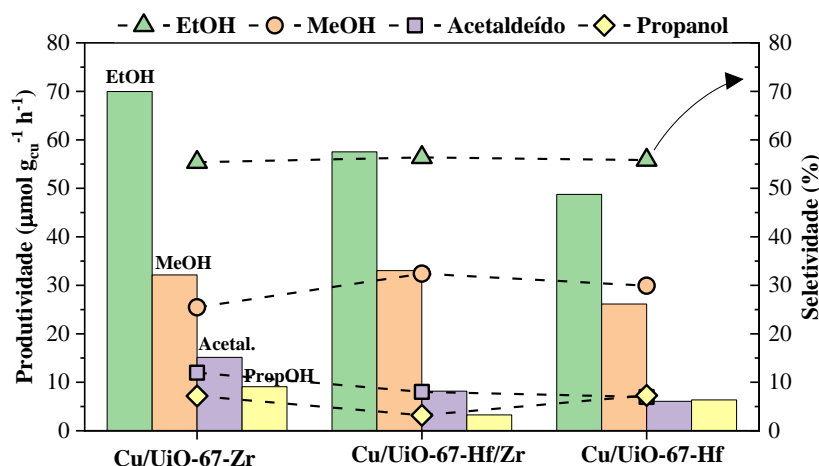
Figura 53: Imagens do mapeamento químico dos elementos zircônio, háfnio (Hf), oxigênio (O), carbono (C) e cobre (Cu) por microscopia eletrônica de varredura do catalisador Cu/UiO-67-Hf/Zr.



A Figura 54 apresenta os resultados dos ensaios catalíticos com os materiais sintetizados e aplicados na hidrogenação de CO_2 em pressão atmosférica. Sabendo que a formação de CO é favorecida em temperaturas mais elevadas, optou-se por realizar as etapas da reação em patamares de temperatura mais baixos em relação aos escolhidos anteriormente, buscando a otimização do desempenho catalítico para a produção do etanol. Assim, as ativações dos catalisadores foram realizadas em fluxo de H_2 durante 1h na temperatura de 260°C e as reações de hidrogenação de CO_2 com razão molar H_2/CO_2 igual a 3 foram realizadas na temperatura de 230°C . A produtividade foi determinada em termos da massa de cobre (carga teórica de 5%), para melhor comparação entre os catalisadores que se diferenciam quanto ao centro metálico presente no suporte.

Nessas condições, não se observa a produção de CO e CH_4 , que são compostos comumente formados em reações paralelas. Verifica-se apenas a formação de metanol, etanol, propanol e acetaldeído para todos os materiais, independente da natureza química dos centros metálicos das MOFs. Em geral, o catalisador Cu/UiO-67-Zr atingiu valores mais elevados de seletividade e produtividade, em especial para o etanol, alcançando, respectivamente, $70 \mu\text{mol}_{\text{EtOH}} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}_{\text{Cu}}^{-1}$ e 56 % de seletividade. O uso desse catalisador resultou em uma produtividade de etanol de cerca de 18% e 30 % maior que as dos catalisadores Cu/UiO-67-Hf/Zr e Cu/UiO-67-Hf, respectivamente, indicando interação entre os centros metálicos de Zr e Cu, que favoreceu a formação desse álcool.

Figura 54: Influência do centro metálico (Zr, Hf/Zr e Hf) na produtividade e seletividade aos produtos da reação de hidrogenação de CO₂, em pressão atmosférica, usando H₂/CO₂ = 3, Tativação=260 °C e Treação=230 °C, durante 3 h.

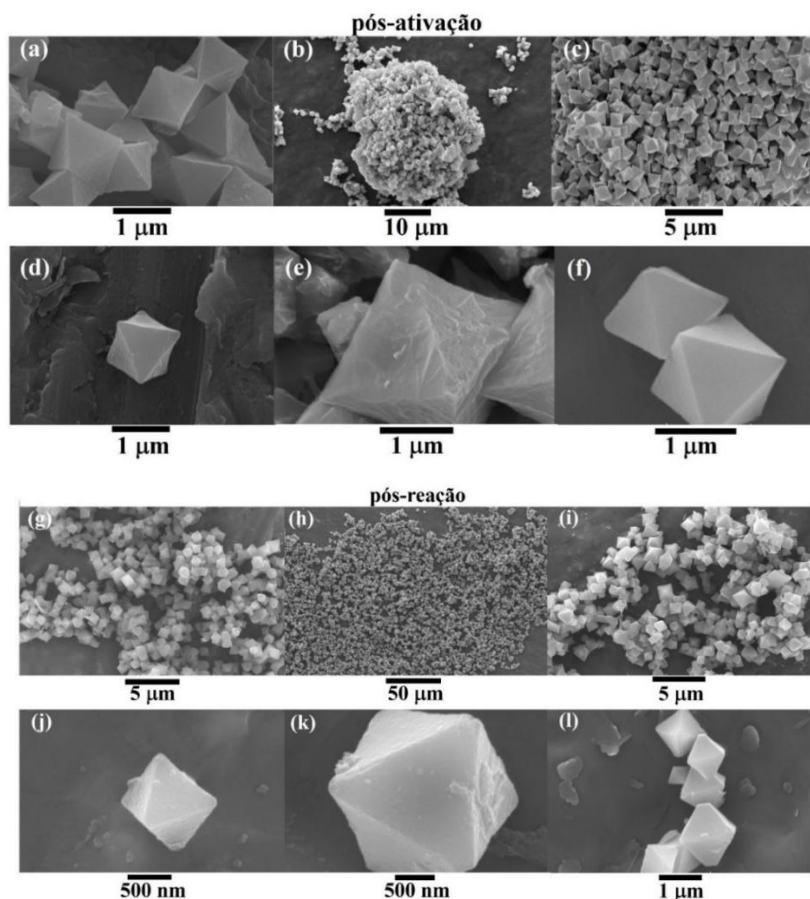


O uso de Hf-MOFs em catálise ainda tem sido pouco explorado na literatura. Recentemente, KOBAYASHI et al. (2019) obteve resultados um pouco diferentes ao observar apenas a formação de metanol em catalisadores de cobre suportados em Zr-UiO-66 e Hf-UiO-66 aplicados na hidrogenação de CO₂. Esses autores reportaram que o catalisador Hf-UiO-66 apresentou melhor desempenho catalítico devido à forte maior interação entre o Hf e o Cu. Porém, vale lembrar que condições de reação e síntese podem influenciar no resultado final. Esses autores utilizaram a impregnação como método de síntese, diferente do método utilizado no nosso trabalho e isso pode ter sido determinante para elevar a interação entre os centros metálicos e o sítio ativo segundo, ZHU et al. (2020). Ademais, o uso do Hf como centro metálico ou como substituto parcial do zircônio, como no catalisador Cu/UiO-Hf/Zr, pode ser interessante uma vez que ele pode proporcionar maior estabilidade à estrutura (GARCÍA-GARCÍA; CORMA, 2018; ROJAS-BUZO et al., 2021).

A Figura 55 apresenta imagens de microscopia eletrônica de varredura dos catalisadores Cu/UiO-67-Zr (a, d, g, j); Cu/UiO-67-Hf (b, e, h, k) e Cu/UiO-67-Hf/Zr (c, f, i, l) pós-ativação em fluxo de H₂ na temperatura de 260 °C e pós-reação de hidrogenação de CO₂. É possível confirmar a formação de um material com superfície lisa e com cristais de hábito octaédrico, característicos da morfologia da UiO-67, assim como apresentado na literatura (HESTER et al., 2016; PAN et al., 2020; SHEARER et al., 2016). A variação do centro metálico promoveu alterações de tamanho de partícula que variaram entre 0,9 μm - 1,6 μm , próximo ao que já havia sido apresentado pelos suportes, na Figura 33. Após a reação de

hidrogenação de CO_2 , esses materiais não sofreram alterações em seus formatos ou superfícies, indicando que podem ser estruturalmente estáveis por mais tempo na reação.

Figura 55: Imagens de microscopia eletrônica de varredura em campo claro, com ampliações entre 2.000x-32.000x, dos catalisadores Cu/UiO-67-Zr (a, d ,g ,j); Cu/UiO-67-Hf (b, e ,h, k) e Cu/UiO-67-Hf/Zr (c, f, i, l) pós-ativação em fluxo de H_2 na temperatura de 260 °C e pós-reação de hidrogenação de CO_2 .

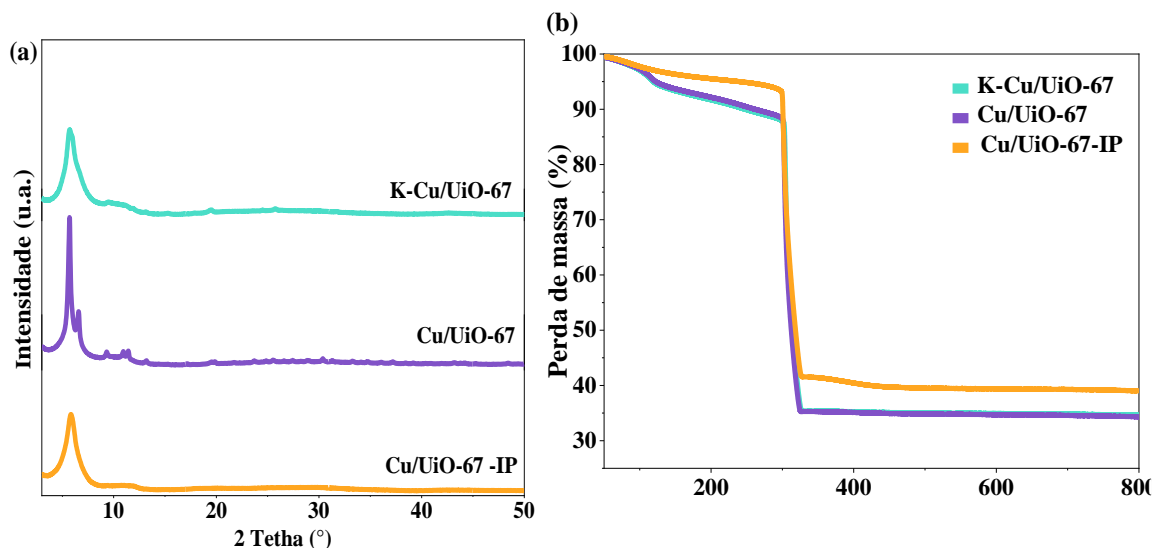


5.5. Efeito do método de síntese do catalisador Cu/UiO-67 e adição do potássio como promotor

Buscando compreender como o método de síntese e a adição de K poderiam impactar no desempenho e estrutura desses materiais, dois novos catalisadores foram sintetizados. Um, por meio de impregnação úmida de Cu na Zr-UiO-67, denominado Cu/UiO-67-IP (com a mesma carga de cobre, 5%), e outro com a adição de K, por meio de impregnação incipiente no catalisador Cu/UiO-67, já sintetizado via troca iônica. A Figura 56 apresenta os difratogramas de raios X e os termogramas desses materiais em comparação com a Cu/UiO-

67. Observa-se a manutenção da estrutura cristalina referente à UiO-67, porém com uma redução ainda maior da organização após a adição de Cu via impregnação, Cu/UiO-67-IP. O catalisador com promotor também apresentou esse aumento em sua desorganização, possivelmente devido às etapas adicionais de síntese desses materiais.

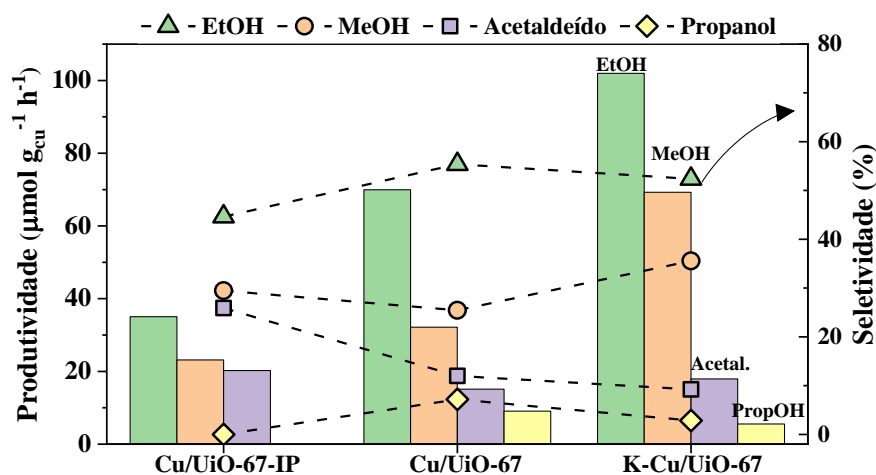
Figura 56: Difratomogramas de raios X (a) e termogramas em atmosfera oxidante (b) dos materiais sintetizados.



A partir dos termogramas mostrados na Figura 56b identifica-se as regiões de perda de massa, comuns às apresentadas na literatura (GUTTERØD et al., 2020; HESTER et al., 2016). O termograma dos catalisadores Cu/UiO-67 e K-Cu/UiO-67 são muito similares, com perda de massa total próxima à 65,5%. O catalisador Cu/UiO-67-IP apresentou menor perda de massa total, próxima de 61%, devido à menor perda nas regiões onde há a presença de água fisissorvida e solventes residuais, tendo em vista que esse material passou por uma etapa de calcinação em N₂. Ademais, comparando-se as duas rotas de síntese e a adição do promotor, não houve diferenças significativas quanto à temperatura de degradação ($T_{\text{estab}} \sim 300$ °C), em concordância com a redução de organização apresentada pelos difratogramas de raios X.

A Figura 57 apresenta resultados catalíticos da hidrogenação de CO₂ sobre Cu/UiO-67 (Zr) preparados por duas rotas de síntese, troca iônica (já apresentado na Figura 54) e impregnação úmida, e com a adição de K. Em todas as reações, nas condições reacionais investigadas, formaram-se apenas metanol, etanol, propanol e acetaldeído. CH₄ ou CO, não foram identificados.

Figura 57: Produtividade de líquidos na reação de hidrogenação de CO₂ usando H₂ como correagente. Impacto do método de síntese no desempenho catalítico de catalisadores Cu/UiO-67 aplicados na reação de hidrogenação de CO₂ usando H₂/CO₂ = 3, T_{ativação} = 260 °C e T_{reação} = 230 °C, durante 3 h.



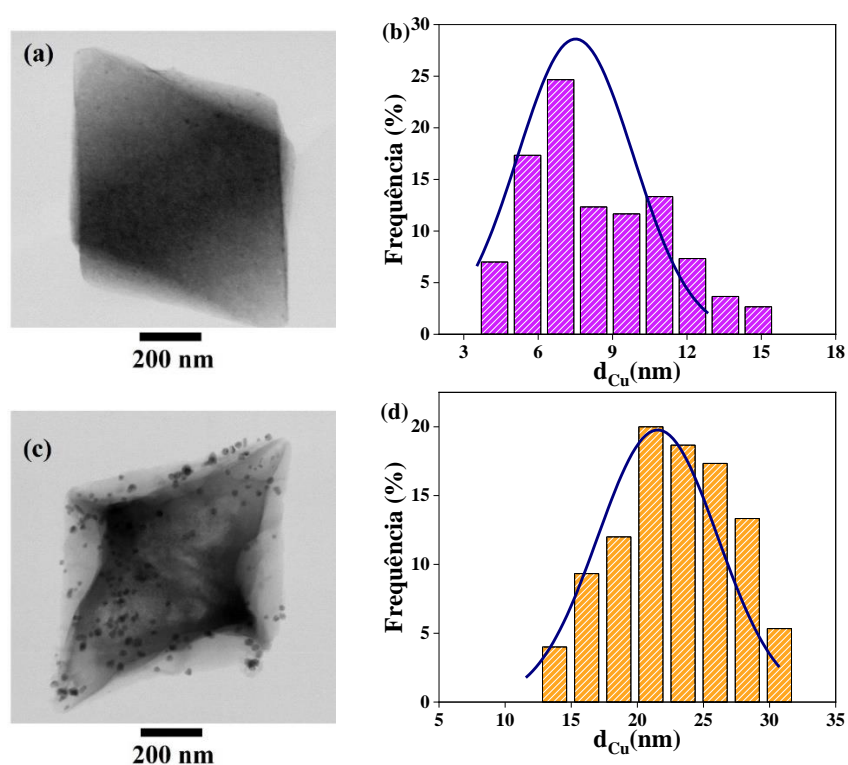
Comparando os métodos de síntese, a troca iônica proporcionou valores mais elevados de produtividade e seletividade ao etanol, de respectivamente, $70 \mu\text{mol}_{\text{EtOH}} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}_{\text{Cu}}^{-1}$ e 63% de seletividade, enquanto o catalisador sintetizado via impregnação úmida obteve produtividade e seletividade de $35 \mu\text{mol}_{\text{EtOH}} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}_{\text{Cu}}^{-1}$ e 45%, respectivamente, para esse álcool. Para compreender como o método de síntese impacta diretamente no resultado catalítico, é preciso entender de que forma ocorre a interação entre esse sítio ativo e a MOF, partindo de como ele se encontra na superfície do material. Zhu et al. (2020), haviam descrito em seu trabalho que a ancoragem desses sítios ativos em clusters das MOFs poderia propiciar uma maior aproximação entre Cu e o Zr^{4+} , gerando uma interação positiva que resultasse em melhor desempenho catalítico. Além disso, ao incorporar pequenas quantidades de Cu em nós da MOF, eles mantiveram um material com alta capacidade de adsorção de CO₂ e que apresentou excelente seletividade ao metanol.

Para investigar como as partículas de Cu se encontram na superfície dos catalisadores sintetizados neste trabalho pelos dois métodos, foram realizadas análises de microscopia eletrônica de transmissão, que estão apresentadas na Figura 58.

Em relação à adição do promotor, não houve diferenças significativas quanto à seletividade ao etanol para os catalisadores de Cu/UiO-67 e K-Cu/UiO-67, já que ambas variaram entre 53-55%. Porém, há o aumento de mais de 30% de produtividade a esse álcool quando o potássio foi adicionado ao catalisador, atingindo um valor de $102 \mu\text{mol}_{\text{EtOH}} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}_{\text{Cu}}^{-1}$.

Essa melhoria pode estar relacionada à atuação do potássio como estabilizador do CO_2 na superfície do catalisador, favorecendo o desempenho do material na reação estudada. A influência do potássio na estrutura do catalisador K-Cu/UiO-67 pode ser observada a na Figura 59.

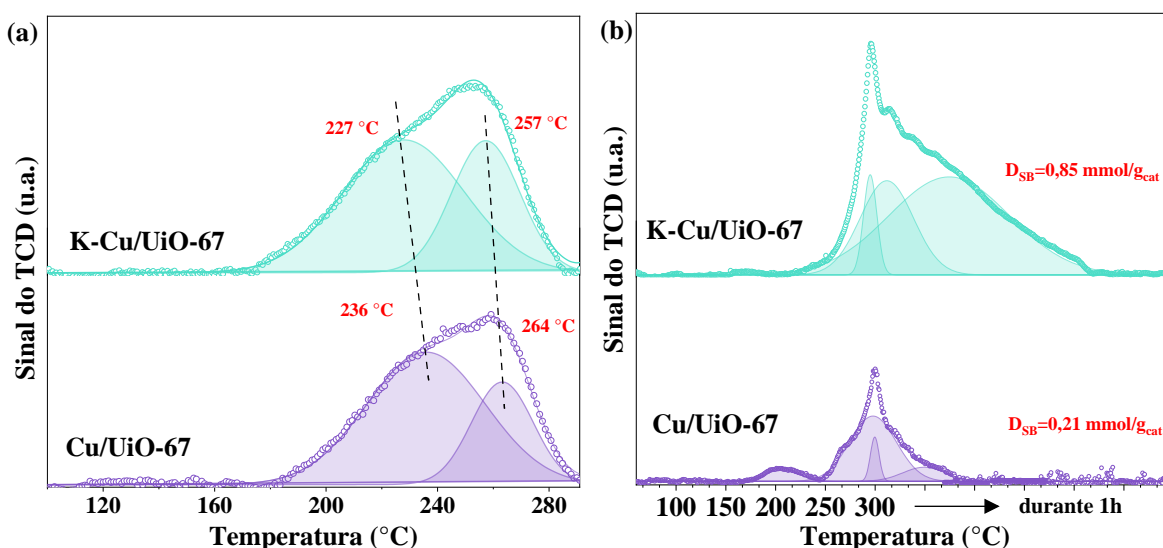
Figura 58: Imagens de microscopia eletrônica de transmissão no modo varredura (STEM) com ampliação de 110.000x e distribuição de tamanho de partícula do cobre dos catalisadores Cu/UiO-67 (a-b) e Cu/UiO-67-IP (c-d).



A Figura 58 apresenta as imagens de microscopia de transmissão e a distribuição de tamanho de partícula de Cu presente nos materiais sintetizados via troca iônica (Figura 58 a e b) e por meio de impregnação por via úmida (Figura 58 c e d). Esses materiais também foram submetidos a análises de MET-EDS, onde pode-se constatar a mesma razão Cu/Zr entre eles. De forma geral, observam-se partículas de cobre com um formato esférico e sem a presença de grandes aglomerados, que podem acarretar desativação do sítio e minimizar a estabilidade catalítica do material (LIANG et al., 2019). O método de troca iônica resultou em catalisadores contendo partículas de Cu mais dispersas, assim como apresentado na Figura 58a e de menor tamanho, segundo a distribuição de partículas, variando principalmente entre 6-8 nm, conforme apresentado na Figura 58b. O catalisador sintetizado via impregnação

úmida, Cu/UiO-67-IP apresentou maiores tamanhos de partículas de cobre, conforme apresentado na Figura 58c e distribuição de tamanho de partículas principalmente entre 20-25 nm. Tendo em vista que a maior dispersão de sítios ativos é essencial para o aproveitamento da área disponibilizada pelo sítio ativo, o método de troca iônica resultou em um material com um melhor desempenho catalítico para a hidrogenação de CO₂ a etanol.

Figura 59: Perfis de RTP-H₂ (a) e TPD-CO₂ (b) dos catalisadores Cu/UiO-67 e K-Cu/UiO-67.



A Figura 59 apresenta os perfis de RTP-H₂ (a) (e o TPR-H₂ da amostra Cu/UiO-67 IP?) e de DTP-CO₂ (b) dos catalisadores K-Cu/UiO-67 e Cu/UiO-67. A partir da Figura 59a, é possível constatar a presença de dois picos sobrepostos, para ambos os materiais e com diferentes intensidades, centrados, respectivamente, entre 227-236 °C e 257-263 °C, ambos associados à redução direta do Cu²⁺ para Cu⁰. O primeiro pico refere-se ao processo de redução de partículas mais dispersas de CuO, enquanto o segundo está relacionado à redução de aglomerados maiores de CuO (PAN et al., 2020). Observa-se uma leve diminuição das temperaturas de redução em comparação ao material promovido e não promovido, além de consumo de hidrogênio de 44 mmol g_{cat}⁻¹ e 38 mmol g_{cat}⁻¹, respectivamente para K-Cu/UiO-67 e Cu/UiO-67, evidenciando o potássio como auxiliador na diminuição da temperatura de redução das espécies de cobre presentes.

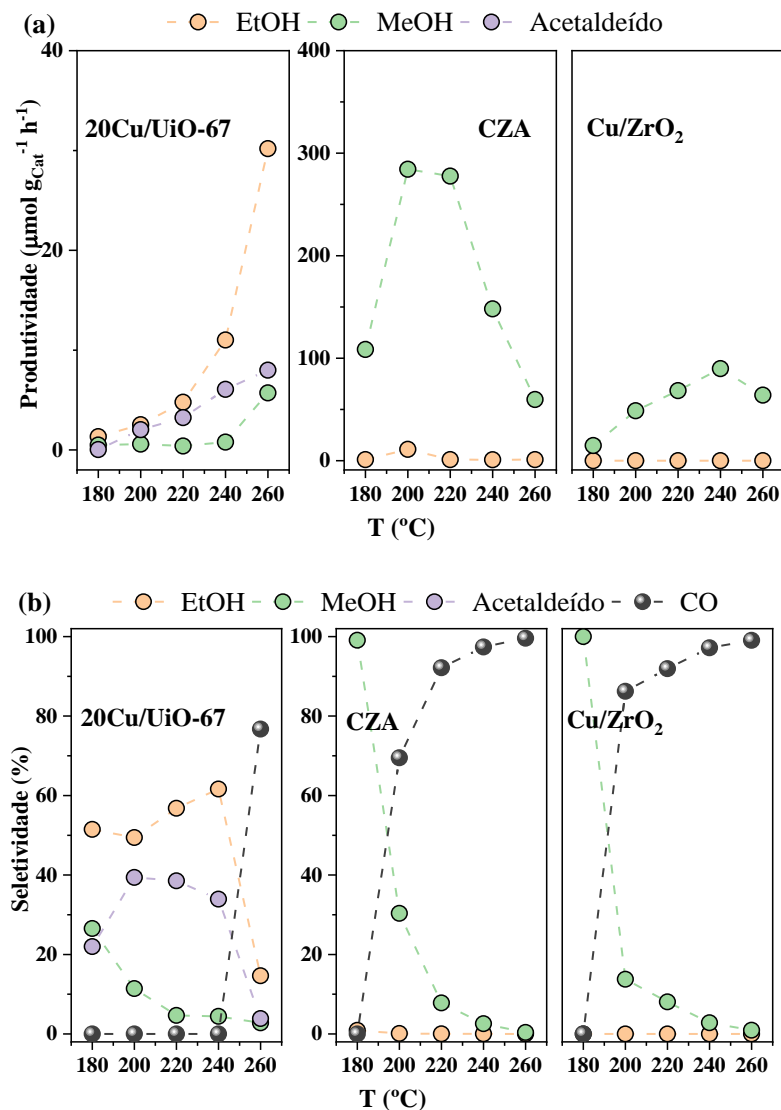
A partir dos perfis de DTP-CO₂ dos materiais foi constatado a presença de 2 regiões principais, em torno de 200 °C (apenas para o catalisador Cu/UiO-67), relacionada com a dessorção de CO₂ em sítios mais fracos presentes nos clusters Zr₆O₈ e uma segunda região, entre 260-300 °C. A região 2 está relacionada, segundo a literatura, com a dessorção de CO₂

em nós Zr_6O_8 correspondentes a sítios mais fortes gerados pelas vacâncias de oxigênio (μ_3OH), que surgem após a desidroxilação da MOF (a partir de 250 °C) (LING et al., 2022; ZHU et al., 2020). Observa-se o aumento de 4 vezes da densidade de sítios básicos do catalisador promovido em relação ao não-promovido. Esse aumento de basicidade é referente à presença do potássio na estrutura do catalisador K-Cu/UiO-67, que possibilita o aumento da capacidade de adsorção de CO_2 , em temperaturas mais altas, o que auxilia na melhora do desempenho catalítico do material.

5.6. Comparação do desempenho catalítico do material Cu/UiO-67 com os catalisadores mais comumente reportados para a reação de hidrogenação do CO_2 à álcoois

A Figura 60 apresenta a comparação do desempenho catalítico do material Cu/UiO-67 com outros catalisadores comumente reportados para a hidrogenação de CO_2 com $H_2/CO_2 = 1$ e $T_{ativação} = 200$ °C (UiO-AcCu) e 300 °C (CZA e Cu/ZrO₂). É possível observar aumento de formação de etanol, metanol e acetaldeído no catalisador 20Cu/UiO-67 com o aumento da temperatura, alcançando, respectivamente, $30,19 \mu mol_{EtOH} \cdot h^{-1} \cdot g_{cat}^{-1}$, $5,70 \mu mol_{MetOH} \cdot h^{-1} \cdot g_{cat}^{-1}$ e $7,99 \mu mol_{Acetal} \cdot h^{-1} \cdot g_{cat}^{-1}$, a 260 °C, razão molar $H_2/CO_2 = 1$ e $T_{ativação} = 200$ °C (20Cu/UiO-67), conforme apresentado na Figura 60(a). Por outro lado, os catalisadores CZA (CuO/ZnO/Al₂O₃) e Cu/ZrO₂, nas mesmas condições reacionais, não apresentaram a formação de etanol. Além disso, assim como ilustrado na Figura 60(b), em contraste a esses catalisadores, o catalisador 20Cu/UiO-67 apresentou-se bem mais seletivo à produção de álcoois e oxigenados até temperatura de 240 °C, atingindo 61,6 % de seletividade de etanol a 240 °C, por exemplo. Por outro lado, os catalisadores CZA e Cu/ZrO₂ apresentaram um aumento da seletividade ao CO considerável a partir de 200 °C, devido à promoção do mecanismo RWGS e à fraca estabilização desse produto formado em suas superfícies. Como a reação para formação de CO é endotérmica, o aumento da temperatura proporciona um rápido aumento de sua formação durante a reação. Tendo em vista que a rota mais viável para a formação desses álcoois passa pelo CO, a sua estabilização na superfície do catalisador é essencial. Dessa forma, o catalisador 20Cu/UiO-67 conseguiu manter alta seletividade aos álcoois, até a temperatura de 240 °C, mesmo em pressão atmosférica, estabilizando o CO formado, indicando que o uso desse catalisador em altas pressões pode vir a ser bastante promissor.

Figura 60: Comparação do desempenho catalítico do material Cu/UiO-67 com outros catalisadores comumente reportados para a hidrogenação de CO₂ usando H₂ como correagente. Produtividade (a) e seletividade (b) de álcoois e oxigenados usando H₂/CO₂ =1 e T_{ativação}=200 °C (20Cu/UiO-67).

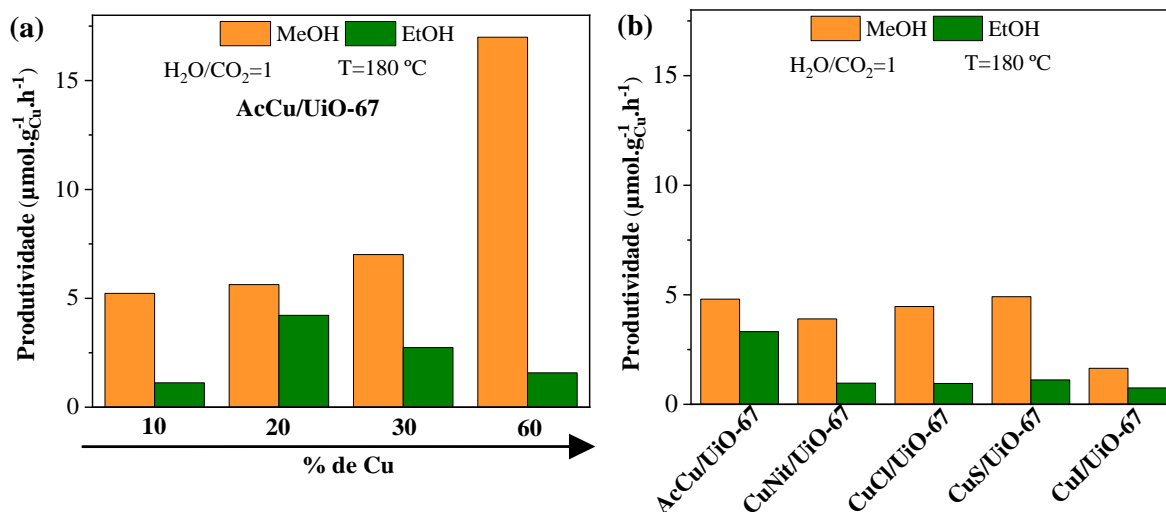


5.7. Reações catalíticas de hidrogenação de CO₂ com H₂O

As reações envolvendo água foram realizadas no mesmo sistema reacional utilizado para as reações entre CO₂ e H₂. Porém, agora o CO₂ arrasta a água, sob forma de vapor, para o reator. Da mesma forma que a reações já realizadas, foram utilizados 100 mg de catalisador em cada uma das reações. Inicialmente, os catalisadores com variação de carga de cobre e diferentes precursores foram novamente avaliados no sistema com vapor d'água. A Figura 61

apresenta a influência da carga teórica de cobre na produtividade da reação de hidrogenação de CO₂ em relação aos álcoois, usando vapor de água (H₂O/CO₂ =1) a 180°C e a UiO-AcCu como catalisador.

Figura 61: Influência da carga e do precursor de cobre na reação de hidrogenação de CO₂ na produtividade de metanol e etanol usando vapor de água (H₂O/CO₂ =1), e T=180 °C.



Constata-se, a partir da Figura 61a, produção de álcoois utilizando todos os catalisadores avaliados. Em relação à Figura 61a, uma tendência similar aos resultados das reações entre CO₂ e H₂ pode ser observada com exceção da carga de 60% de Cu. Nesse caso, diferente das reações com H₂, o catalisador 60Cu/UiO-67 apresentou o melhor desempenho catalítico. Houve o aumento da produtividade do metanol com o aumento da carga de Cu, atingindo uma produtividade de 17 μmol_{MeOH}.h⁻¹.g_{Cu}⁻¹ para a 60Cu/UiO-67. O etanol, por outro lado, atingiu um máximo de produtividade 4,2 μmol_{EtOH}.h⁻¹.g_{Cu}⁻¹ quando a carga de Cu foi de 20 % no catalisador. Como já exposto, o aumento da produtividade de metanol com o aumento da carga de cobre está diretamente relacionado com o número de sítios ativos disponíveis que promovem a reação de hidrogenação de CO₂. Dessa forma, é esperado que haja um aumento na produção desse álcool com o aumento da carga de cobre presente no catalisador. O aumento de sítios ativos, porém, pode esbarrar na rápida desativação do sítio por estar exposto e sem proteção de um suporte, por exemplo, ou ainda na geração de desordem na estrutura, que limita a estabilidade catalítica desses materiais (DASIREDDY; LIKOZAR, 2019; LIANG et al., 2019).

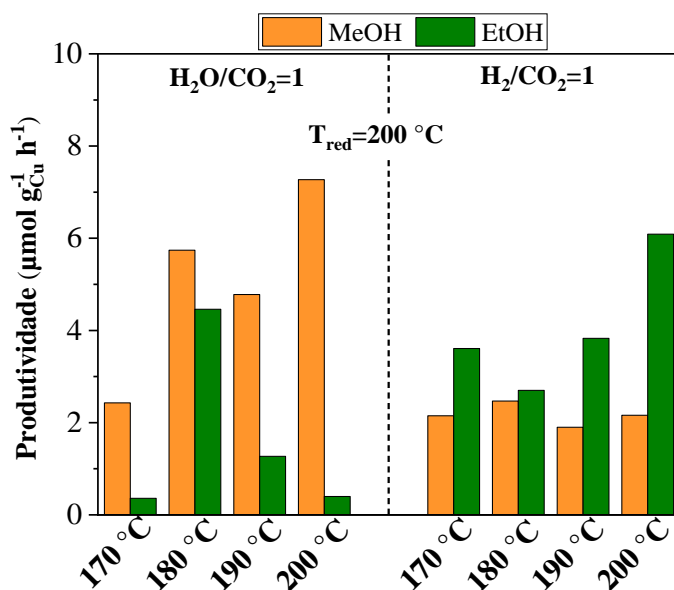
A Figura 61b apresenta a influência do precursor de cobre na produtividade da reação de hidrogenação de CO₂ em relação aos álcoois, utilizando vapor de água (H₂O/CO₂ =1) e

T=180 °C. Todos os catalisadores utilizados produzem álcoois a 180 °C, sem diferenças significativas na produtividade de metanol. O catalisador AcCu/UiO-67, por sua vez, alcançou produtividade de etanol de $4,46 \mu\text{mol}_{\text{EtOH}} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}_{\text{Cu}}^{-1}$, cerca de 4 vezes superior aos demais catalisadores. Esse desempenho está em sintonia com os resultados apresentados nas reações entre CO₂ e H₂ bem como ao obtido por Tada et al. (2019), que também concluíram que o uso do precursor acetato de Cobre (AcCu) promoveu o melhor desempenho catalítico dentre todos os catalisadores, devido à maior presença de sítios ativos, uma vez que a dispersão de Cu²⁺ foi superior aos demais catalisadores, justificando este melhor desempenho.

Buscando por condições que favorecessem a produtividade dos álcoois, especialmente do etanol, escolheu-se dar continuidade aos experimentos com catalisador preparado com 20% de acetato de cobre. A Figura 62, apresenta o impacto da temperatura em reações de hidrogenação de CO₂ usando vapor d'água e H₂ sobre o catalisador 20Cu/UiO-67. É possível observar a formação de metanol e etanol entre as temperaturas de 170-200 °C em ambas as reações, usando-se H₂ ou vapor d'água como correagentes. A utilização da UiO-67 como suporte pode estar auxiliando na estabilização do CO₂ e, assim, contribuindo para a formação de álcoois. Segundo Zhu et al. 2020, a utilização da UiO como suporte favorece a adsorção de CO₂, uma vez que sua estabilização ocorre por meio de oxigênios coordenados e carregados negativamente (vacâncias) e dos cátions Zr⁴⁺, permitindo a transferência parcial de elétrons do Cu para o CO₂.

O uso de vapor d'água como fonte de hidrogênio em substituição ao hidrogênio molecular levou a um aumento da produtividade do metanol, alcançando $7,27 \mu\text{mol}_{\text{MeOH}} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}_{\text{Cu}}^{-1}$ em T=200 °C, e resultou em uma produtividade máxima de etanol de $4,46 \mu\text{mol}_{\text{EtOH}} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}_{\text{Cu}}^{-1}$ em T=180 °C. Esses dados estão em concordância com os relatados recentemente por Silva et al. (2023). Esses autores comprovaram que a água fornece espécies de hidrogênio para a reação de hidrogenação de CO₂ a álcoois em catalisadores de cobre à pressão atmosférica e, além disso, ela pode estabilizar a adsorção de intermediários da reação, favorecendo o acoplamento C-C e a formação de etanol. Por outro lado, a reação de hidrogenação de CO₂ utilizando o H₂ como correagente, possibilitou o aumento da produção de etanol com o aumento da temperatura. Alcançou-se uma produção de $6,09 \mu\text{mol}_{\text{EtOH}} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}_{\text{Cu}}^{-1}$ em T=200 °C, sugerindo que a formação de etanol nessa reação pode estar ocorrendo por meio da RWGS, onde o CO produzido pode estar dando origem ao etanol.

Figura 62: Impacto da temperatura na reação de hidrogenação de CO₂ usando H₂O e H₂ como correagentes.

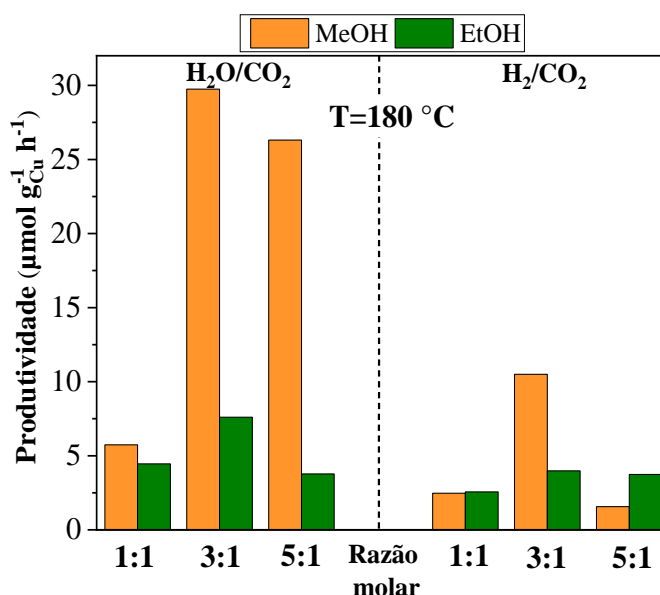


Do ponto de vista termodinâmico, nas condições empregadas na reação, o uso da pressão atmosférica limita a formação de álcoois, independente do correagente utilizado. Considerando as reações entre CO₂ e H₂, o auxílio de pressões mais altas é primordial para favorecer a produção de metanol ($\text{CO}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$, $\Delta H = -49,3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) (Eq. 5) e etanol ($2\text{CO}_2 + 6\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 3\text{H}_2\text{O}$, $\Delta H = 173,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) (Eq. 13). Assim, a utilização de catalisadores que sigam rotas que dispendem menos energia é essencial para a otimização dessa reação e promover o aumento da produção desses álcoois. Isso também é válido para as reações que envolvem vapor d'água. Nesse caso, a alta energia ($\Delta H = 1277,3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) necessária para a formação de etanol por meio da hidrogenação direta de CO₂, ($2\text{CO}_2 + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 3\text{O}_2$) (Eq. 19) inviabiliza que o processo ocorra de forma direta (DA SILVA et al., 2023). Assim, tanto o metanol quanto o etanol estão sendo formados por meio de uma rota que apresente um gasto energético menor. A reação paralela de hidrogenação de CO₂, RWGS, que compete com a formação de álcoois, se apresenta como a mais provável, uma vez que o uso de catalisadores de cobre na reação facilita a transformação de CO₂ em CO.

A Figura 63 mostra a influência das razões molares H₂O/CO₂ e H₂/CO₂ na produtividade dos álcoois por hidrogenação de CO₂ sobre 20Cu/UiO-67, em T=180 °C. Na faixa de razões molares utilizada não foi detectada a formação de CO como produto da reação. Assim como apresentado na Figura 63, é possível constatar um impacto positivo do uso do vapor d'água na produção de álcoois, especialmente o metanol, que se manteve

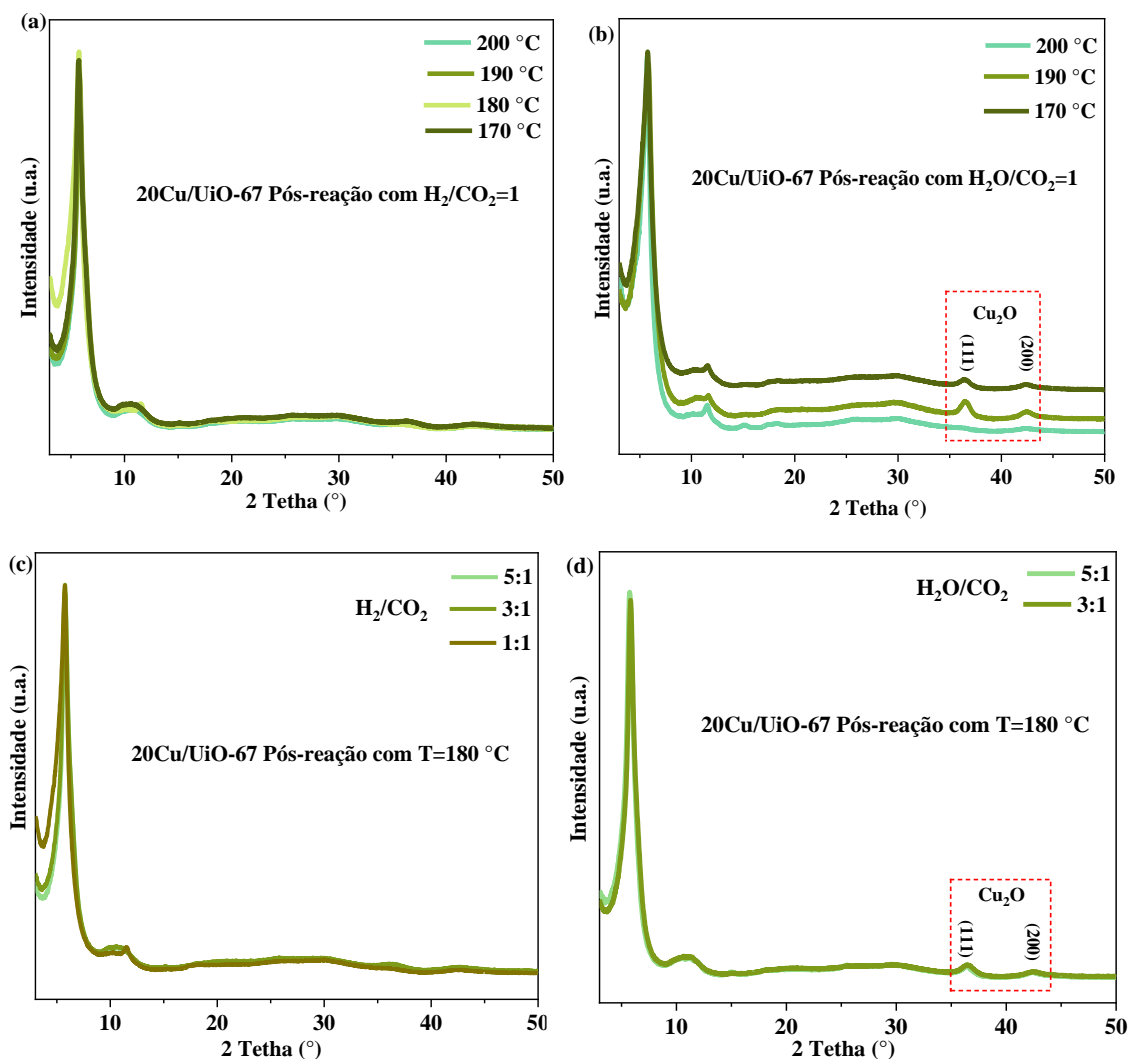
superior em todas as razões molares investigadas, quando comparado aos resultados da reação com uso do H_2 . O aumento da razão molar de H_2O/CO_2 resultou em um aumento na produtividade do metanol, atingindo $29,74 \mu\text{mol}_{\text{MeOH}} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}_{\text{Cu}}^{-1}$ para a razão igual a 3. Além disso, a produtividade de etanol nessa mesma razão, usando o vapor d'água, foi superior quando comparada com as das razões molares de 1 e 5, alcançando $7,60 \mu\text{mol}_{\text{EtOH}} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}_{\text{Cu}}^{-1}$.

Figura 63: Impacto da razão molar dos reagentes na reação de hidrogenação de CO_2 usando H_2O e H_2 como correagentes.



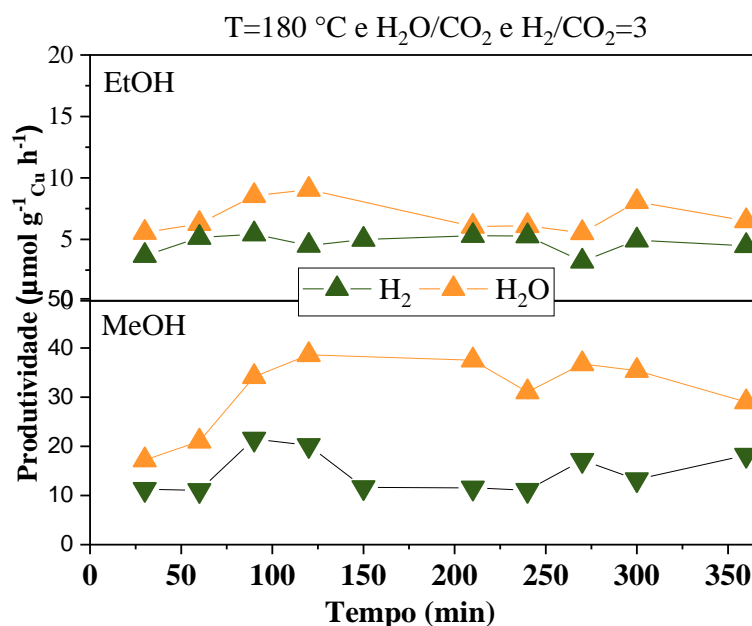
Os difratogramas desses materiais após as reações em diferentes condições estão apresentados na Figura 64. Além de redução de intensidade em relação ao catalisador fresco, não houve diferenças significativas entre as estruturas cristalinas das amostras com a variação de temperatura (Figura 64a e 64b) ou razão molar (Figura 64c e 64d). Apesar disso, em relação às amostras pós-reação com água (Figura 64b e 64d) é possível notar a presença de Cu_2O , referente ao aumento de espécies oxidadas durante a reação, representados pelos seus picos mais intensos, em $36,5^\circ$ e $42,7^\circ$, relativos, respectivamente, aos planos cristalinos (111) e (200) do Cu_2O .

Figura 64: Difratogramas de raios X dos catalisadores 20Cu/UiO-67 após as reações entre H₂/CO₂ e H₂O/CO₂ variando a temperatura de reação (a, b) e a razão molar dos reagentes (c, d) durante 3 h.



A Figura 65 apresenta os resultados de produtividade de álcoois na reação de hidrogenação de CO₂ durante 6h, usando o vapor d'água e H₂ como correagentes, a 180 °C e razão molar H₂O/CO₂ ou H₂/CO₂ igual a 3. É possível verificar a formação de álcoois já desde os primeiros 30 min, que se mantém durante as 6 h de reação, refletindo a atividade do catalisador durante esse período. As médias de produtividade de etanol e metanol foram de 7,31 $\mu\text{mol}_{\text{EtOH}}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}_{\text{Cu}}^{-1}$ e 30,73 $\mu\text{mol}_{\text{MeOH}}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}_{\text{Cu}}^{-1}$, para a reação com vapor d'água, e de 4,71 $\mu\text{mol}_{\text{EtOH}}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}_{\text{Cu}}^{-1}$ e 15,03 $\mu\text{mol}_{\text{MeOH}}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}_{\text{Cu}}^{-1}$, para a reação com H₂. Elas se aproximaram dos valores pontuais obtidos para as reações de 3h, nas mesmas condições de operação, apresentados na Figura 43 (7,60 $\mu\text{mol}_{\text{EtOH}}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}_{\text{Cu}}^{-1}$ e 29,74 $\mu\text{mol}_{\text{MeOH}}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}_{\text{Cu}}^{-1}$ para a reação com vapor d'água e 3,98 $\mu\text{mol}_{\text{EtOH}}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}_{\text{Cu}}^{-1}$ e 10,50 $\mu\text{mol}_{\text{MeOH}}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}_{\text{Cu}}^{-1}$ para a reação com H₂).

Figura 65: Produtividade durante 6 h na reação de hidrogenação de CO₂ usando H₂O e H₂ como correagentes.



Esses resultados reforçam a possibilidade de uso da água como alternativa ao hidrogênio na reação de hidrogenação de CO₂, bem como seu efeito benéfico na produção de álcoois. Ademais, a água tem sido reportada na literatura como promotora ou auxiliar da reação de hidrogenação de CO₂. A maior parte dos trabalhos teóricos credita à água o efeito de redução de barreiras cinéticas ou mesmo de estabilização de intermediários da reação. Segundo (SUN et al., 2019), em catalisadores de Cu (211), a água promoveu significativamente a velocidade de reação de duas rotas distintas da reação: via COOH* em direção ao CO e a da via HCOO*. Além disso, as três etapas elementares de hidrogenação (CO₂*→COOH*, HCOO*→HCOOH* e CH₃O*→CH₃OH*) seriam energeticamente beneficiadas com a ajuda de H₂O*, possibilitando um aumento na produção e seletividade do metanol. Em trabalhos recentes, Zhao et al. (2018), ao investigar o uso do vapor d'água na reação de hidrogenação de CO₂ sobre catalisadores de CuO/ZnO/Al₂O₃, não observou alterações significativas da produtividade ao etanol. Já Silva et al. (2023) verificou que o uso da água propiciou o aumento da produção de etanol na hidrogenação de CO₂ sobre catalisadores de Cu⁰, porém com rápida desativação, uma vez que o catalisador se oxida a Cu²⁺ nessa reação. Logo, o uso do vapor d'água e da 20Cu/UiO-67 como catalisador nessa reação podem, em conjunto, serem benéficos para o aumento da produtividade desses álcoois atrelada à maior proteção desses sítios durante a reação.

Os catalisadores foram caracterizados após o uso para verificar possíveis modificações sofridas por suas estruturas. A Figura 66 apresenta os difratogramas dos catalisadores após a reação de hidrogenação de CO₂ por 6 h, com vapor de água e H₂. Para as condições adotadas de reação, não houve alterações significativas quanto à cristalinidade e à organização das amostras após as reações. É importante destacar que esses catalisadores promoveram a conversão dos reagentes a álcoois durante todo o período da reação.

Figura 66: Difratogramas dos catalisadores após a reação de 6 h com vapor d'água e H₂ (a) e termogramas da 20Cu/UiO-67 antes e após a reação de 6h com vapor d'água (b).

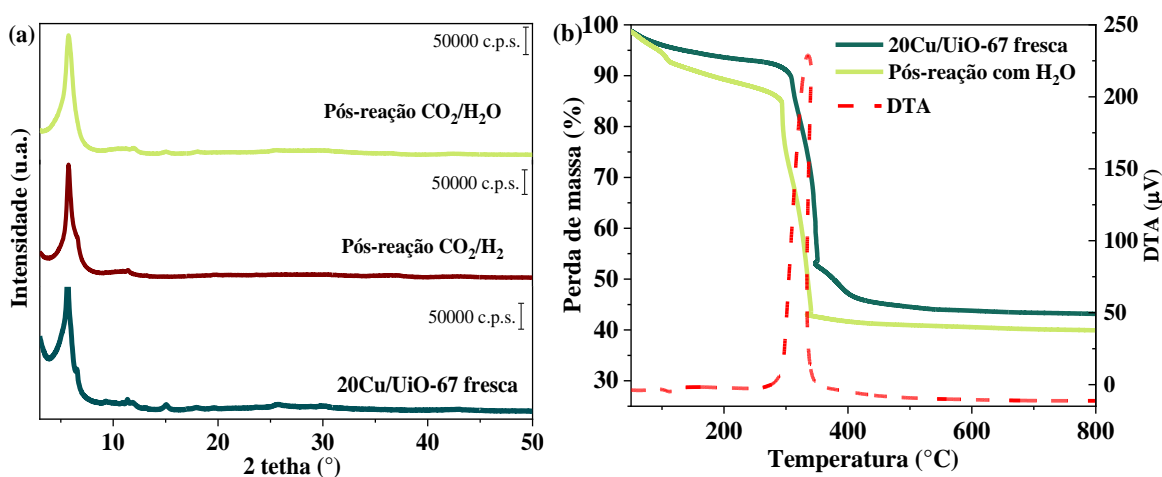
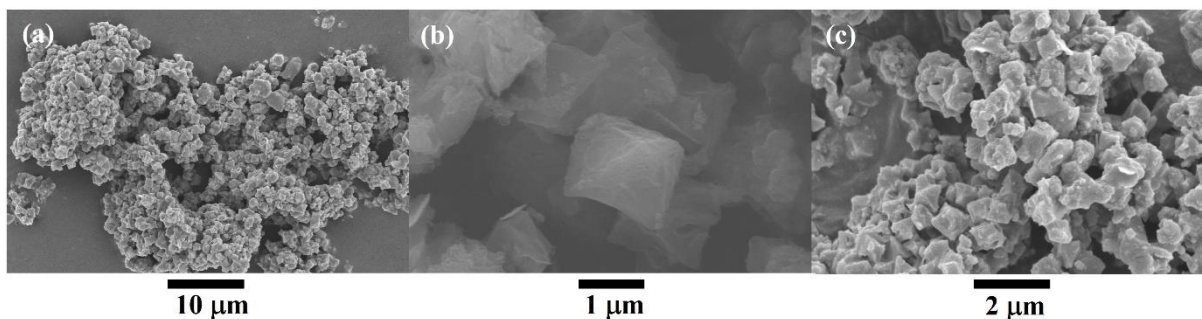


Figura 67: Imagens de microscopia de varredura com ampliações de 2500x (a); 7500x (b) e 20000x (c) da 20Cu/UiO-67 após a reação de hidrogenação de CO₂ usando vapor de água.



A Figura 66b apresenta os termogramas, obtidos em atmosfera oxidante, do catalisador 20Cu/UiO-67 fresco e pós-reação de hidrogenação de CO₂ usando o vapor d'água como fonte de hidrogênio. É possível observar a manutenção das três regiões principais de perda de massa, referentes aos mesmos fenômenos reportados na UiO-67 ($Zr_6O_4(OH)_4(bpdc)_6 \rightarrow Zr_6O_6(bpdc)_6 \rightarrow ZrO_2$) (GUTTERØD et al., 2020; HESTER et al., 2016). A perda de massa total do catalisador passou de 56,80 % para 60,11 % pós-reação. Houve um decréscimo

de estabilidade pós-reação quando comparado ao mesmo catalisador fresco, com início do processo de degradação passando de 300 °C para 286 °C. Porém, de modo geral, a estabilidade térmica se manteve. Finalmente, a Figura 67 apresenta as micrografias da 20Cu/UiO-67 pós-reação entre H₂O/CO₂ com razão molar igual a 3, durante 6 h na temperatura de 180°C. Apesar do aumento de aglomeração, tendo em vista também as condições de temperatura empregadas na reação e o uso da água, é possível verificar a manutenção do formato de cristais octaédricos presentes na morfologia típica da UiO-67, assim como apresentado na Figura 67b.

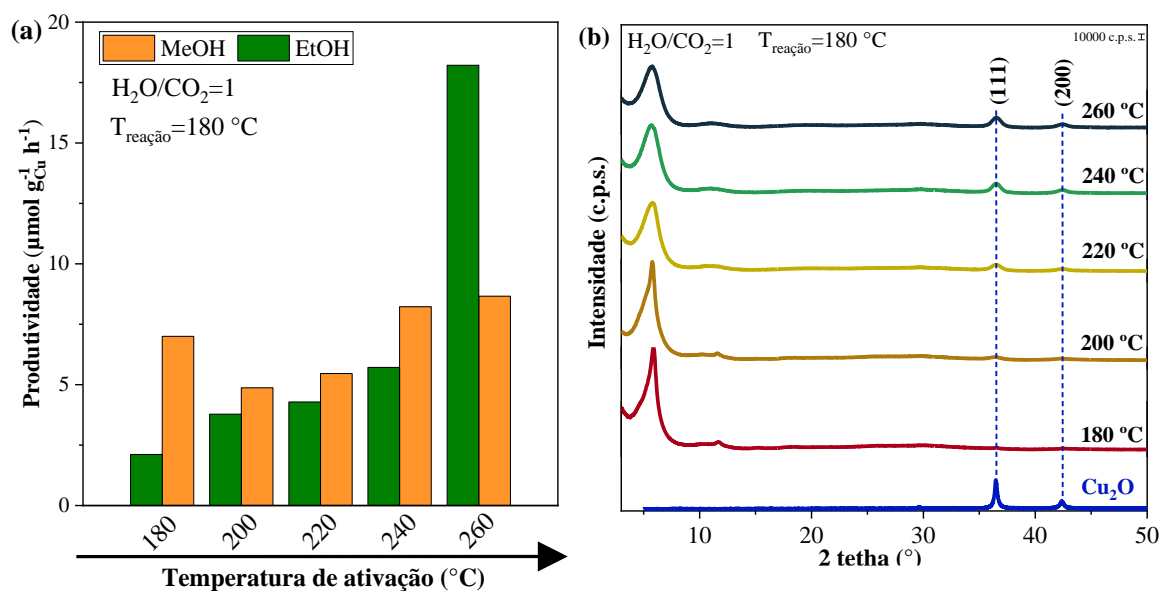
5.8. Impacto da temperatura de ativação na produtividade de álcoois em reações entre CO₂ e H₂O

Recentemente, em um dos trabalhos do grupo da UFSCar, Caldeira (2022) verificou-se a importância de espécies oxidadas de Cu na formação de etanol por hidrogenação de CO₂. Os resultados deste trabalho constataram um aumento da produtividade do etanol, atrelada ao uso da água como fonte de hidrogênio na reação, com catalisadores contendo simultaneamente espécies de cobre oxidado e metálico. Tendo em vista esses resultados e o fato de a temperatura máxima de uso dos catalisadores sintetizados ser de 300°C, optou-se por investigar a etapa de ativação dessas espécies em diferentes temperaturas, para garantir a presença simultânea de espécies oxidadas de Cu e Cu⁰.

Variou-se a temperatura de ativação dos catalisadores na reação de hidrogenação de CO₂ usando vapor d'água com o intuito de verificar o impacto de espécies oxidadas de Cu na formação de etanol. Conforme visto no perfil de RTP-H₂ do catalisador 20Cu/UiO-67 (Figura 42), todas as espécies de Cu já estão reduzidas quando se atinge temperaturas em torno de 260 °C. Dessa forma, a ativação do catalisador foi realizada entre 180 e 260 °C, uma vez que o aumento da temperatura permite aumentar a presença de espécies reduzidas. Após os ensaios de hidrogenação do CO₂ a 180 °C com vapor d'água, os catalisadores foram investigados por DRX, conforme mostrado na Figura 68(b). Tendo em vista que a utilização de vapor d'água como fonte de hidrogênio, espera-se que haja uma maior tendência à formação de espécies oxidadas de cobre. A formação de Cu⁺ foi favorecida com o aumento da temperatura de ativação, evidenciada pelas intensidades crescentes dos picos em 36,5° e 42,7°, atribuídos aos planos de difração (111) e (200) do Cu₂O. De acordo com a Fig. 68(a), a produção de etanol aumentou com o aumento da temperatura de ativação do catalisador, atingindo 18,2

$\mu\text{mol}_{\text{EtOH}}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}_{\text{Cu}}^{-1}$ para a ativação a 260 °C. Este desempenho pode estar associado à formação de espécies Cu^+ no catalisador.

Figura 68: Efeito da temperatura de ativação do catalisador na produtividade de álcoois (a); Perfis de DRX da UiO-AcCu após reação de hidrogenação de CO_2 usando diferentes temperaturas de ativação e, para comparação, difratograma de uma amostra padrão de Cu_2O (linha azul) (b).

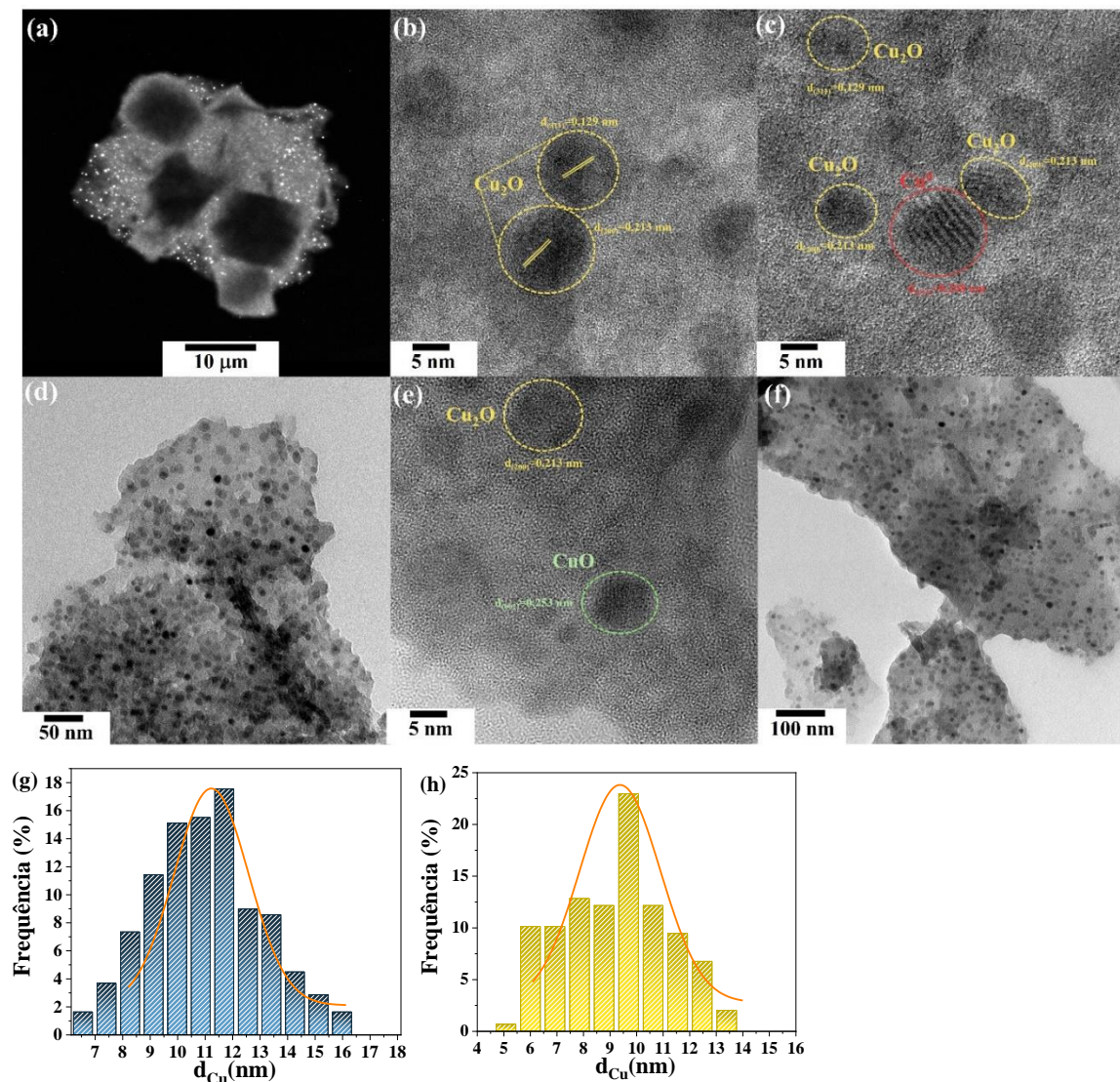


A presença de planos de Cu^+ e Cu^0 , bem como a distribuição de tamanhos de partícula do catalisador 20Cu/UiO-67 pós-reação com ativação nas temperaturas de 220 °C e 260 °C podem ser mais bem observadas a partir das imagens de MET, apresentadas na Figura 69. Verifica-se a presença de partículas de cobre com formato predominantemente esférico e tamanho variando principalmente entre 9-12 nm, independente da temperatura de ativação utilizada (220 ou 260 °C), como mostra a distribuição de tamanho de partícula (Figuras 68g e 68h).

Nas imagens de microscopia em alta resolução (HRTEM) observa-se a presença do cobre em diferentes estágios de oxidação, a partir das presenças de suas distâncias interplanares, especialmente, Cu_2O , como apresentado nas imagens 69b e 69c para o catalisador 20Cu/UiO-67-260 bem como para o catalisador 20Cu/UiO-67-220 nas Figura 69e. Esses resultados corroboram os difratogramas de raios X dos catalisadores com diferentes temperaturas de ativação, após a reação, nos quais foi observado aumento do pico referente aos planos cristalinos (111) e (200) do Cu_2O . Na literatura, a ampla maioria dos trabalhos que

utiliza cobre, realiza a etapa de redução para ativar e formar espécies totalmente metálicas (Cu^0) como sítios ativos. Porém, recentemente, Li et al.(2019) vislumbraram uma relação direta entre espécies de cobre e seletividade de etanol em catalisadores de Cu/SiO_2 aplicados à hidrogenação de CO . Esses autores verificaram que há uma relação ótima entre espécies reduzidas e oxidadas que podem melhorar a seletividade a esse álcool. Dessa forma, tendo em vista que a água acelera essa oxidação das espécies de cobre, o aumento da temperatura na etapa de redução rearranja esse equilíbrio entre as espécies, aumentando a produtividade de etanol.

Figura 69: Imagens de microscopia eletrônica de transmissão no modo varredura (STEM) em campo claro e campo escuro e alta resolução (HRTEM) e distribuição de tamanho de partícula do cobre do catalisador 20Cu/UiO-67 após reação de hidrogenação de CO_2 com vapor d'água e temperaturas e ativação de 260 °C(a-d, g) e 220 °C (e,f,h) com ampliações entre 15.500x-87.000x para o modo STEM e 800.000x para o modo HRTEM.



6. CONCLUSÕES

MOFs do tipo Cu-UiO-67 foram preparados e aplicados, como catalisadores, na reação de hidrogenação de CO₂ visando a formação de álcoois de cadeia curta, como metanol e etanol. A MOF UiO-67 foi sintetizada pelo método solvotérmico, utilizando centros metálicos de Zr e Hf, e utilizada como suporte para os catalisadores contendo Cu como fase ativa. A estrutura cristalina, estabilidade térmica, características texturais, morfologia e modos vibracionais característicos dos grupos presentes em sua estrutura foram determinados, respectivamente por DRX, ATG, fisissorção de N₂, MEV e FTIR-ATR. Através da análise dos resultados da aplicação de técnicas de caracterização físico-químicas e dos ensaios reacionais, pode-se concluir que:

A adição de cobre ao suporte UiO-67 foi realizada por troca iônica, utilizando diferentes sais precursores e diferentes cargas de Cu. A partir dos difratogramas de raios X e espectros de IV foi possível confirmar a manutenção da estrutura cristalina e dos modos de vibração dos grupos funcionais característicos da UiO-67 após a etapa de troca iônica. Os catalisadores sintetizados mostraram-se estáveis até 300 °C e a morfologia da Cu/UiO-67 continuou apresentando cristais octaédricos característicos deste material. Assim como esperado, as características desses materiais foram alteradas com a adição de cobre.

A partir das reações de hidrogenação com H₂ se observou que o catalisador 20Cu/UiO-67 apresentou o melhor desempenho frente à formação de etanol, porém o catalisador 5Cu/UiO-67 se mostrou mais seletivo. Além disso, comparando com outros catalisadores contendo diferentes centros metálicos, a utilização de Zr como centro metálico da UiO-67 se apresentou mais atrativa para a formação de álcoois. Em comparação ao método de impregnação, a troca iônica levou a um catalisador com melhor desempenho, tendo em vista a formação de sítios ativos mais dispersos na estrutura do suporte. Finalmente, na comparação entre a 20Cu/UiO-67 e outros catalisadores comumente empregados constatou-se que esse catalisador se mostrou mais seletivo à produtividade de álcoois, especialmente etanol, alcançando produtividade e seletividade de, respectivamente, 11 μmol_{EtOH}.h⁻¹.g_{cat}⁻¹ e 61,6% a 240 °C, razão molar H₂/CO₂=1 e T_{ativação}=200 °C.

Os resultados catalíticos obtidos a partir das reações usando água como fonte de hidrogênio mostraram que a 20Cu/UiO-67 apresentou melhor produtividade ao etanol quando comparada aos outros catalisadores na temperatura de 180 °C e razão molar H₂O/CO₂ igual a 1. As condições ótimas desse sistema foram determinadas a partir da variação dos parâmetros de reação, como temperatura, razão molar dos reagentes e fonte de hidrogênio. Esse

catalisador apresentou produtividade ao etanol de $7,60 \mu\text{mol}_{\text{EtOH}} \text{h}^{-1}.\text{gcu}^{-1}$ usando vapor d'água como fonte de hidrogênio na reação, temperatura de $180 \text{ }^\circ\text{C}$ e razão molar de $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2=3$. Além disso, nas condições investigadas foi possível verificar que a substituição de hidrogênio molecular por vapor d'água favoreceu a produção dos álcoois. Os melhores resultados para formação de etanol, tanto com água quanto com hidrogênio, observados em menores temperaturas de ativação, indicam que a presença simultânea de espécies oxidadas e reduzidas pode promover a formação desse álcool.

7. PERSPECTIVAS FUTURAS

- ❖ Seria interessante realizar FTIR *in situ* de algumas reações envolvendo tanto CO₂ e H₂ quanto CO₂ e vapor d'água para compreender e confirmar os intermediários formados e, dessa forma ser possível formar os mecanismos das reações;
- ❖ Estudar sítios ativos e a sua interação com os clusters metálicos das MOFs por XPS e EXAFS pode auxiliar na compreensão do impacto do centro metálico da MOF no desempenho catalítico dos materiais aplicados na reação de hidrogenação de CO₂;
- ❖ Estudar a estabilidade desses materiais em reações envolvendo altas pressões;
- ❖ Sintetizar e avaliar cataliticamente catalisadores com diferentes teores de defeitos em sua estrutura a partir do uso de diferentes tipos e concentração de moduladores.

8. REFERÊNCIAS

ÁLVAREZ, A. et al. Challenges in the Greener Production of Formates/Formic Acid, Methanol, and DME by Heterogeneously Catalyzed CO₂ Hydrogenation Processes. **Chemical Reviews**, v. 117, n. 14, p. 9804–9838, 2017.

AN, B. et al. Confinement of Ultrasmall Cu/ZnO_x Nanoparticles in Metal-Organic Frameworks for Selective Methanol Synthesis from Catalytic Hydrogenation of CO₂. **Journal of the American Chemical Society**, v. 139, n. 10, p. 3834–3840, 2017.

AN, B. et al. Cooperative copper centres in a metal–organic framework for selective conversion of CO₂ to ethanol. **Nature Catalysis**, v. 2, n. 8, p. 709–717, 2019.

ANTUNES, F. A. F.; CHANDEL, A. K.; TERÁN-HILARES, R. Sugarcane Biofuels. **Sugarcane Biofuels**, v. 1, n. July, p. 99–121, 2019.

ANWAR, M. N. et al. CO₂ capture and storage: A way forward for sustainable environment. **Journal of Environmental Management**, v. 226, n. August, p. 131–144, 2018.

ARESTA, M.; DIBENEDETTO, A.; ANGELINI, A. From CO₂ to Chemicals, Materials, and Fuels: The Role of Catalysis. **Encyclopedia of Inorganic and Bioinorganic Chemistry**, v. 114, n. 3, p. 1–18, 16 jun. 2014.

BAEK, J. et al. Bioinspired Metal-Organic Framework Catalysts for Selective Methane Oxidation to Methanol. **Journal of the American Chemical Society**, v. 140, n. 51, p. 18208–18216, 2018.

BAI, S. et al. Highly Active and Selective Hydrogenation of CO₂ to Ethanol by Ordered Pd-Cu Nanoparticles. **Journal of the American Chemical Society**, v. 139, n. 20, p. 6827–6830, 2017.

BALTES, C.; VUKOJEVIĆ, S.; SCHÜTH, F. Correlations between synthesis, precursor, and catalyst structure and activity of a large set of CuO/ZnO/Al₂O₃ catalysts for methanol synthesis. **Journal of Catalysis**, v. 258, n. 2, p. 334–344, 10 set. 2008.

BASF. **Methanol production process. German Patents 415686, 441433 e 462837.** Alemanha, 1923.

BATTEN, S. R. et al. Terminology of metal–organic frameworks and coordination polymers (IUPAC Recommendations 2013)*. **Pure Appl. Chem.**, v. 85, n. 8, p. 1715–1724, 2013.

BON, V. et al. Zr(IV) and Hf(IV) based metal-organic frameworks with reo-topology. **Chemical Communications**, v. 48, n. 67, p. 8407–8409, 25 jul. 2012.

BONURA, G. et al. Catalytic behaviour of a bifunctional system for the one step synthesis of DME by CO₂ hydrogenation. **Catalysis Today**, v. 228, p. 51–57, 2014.

BOSCH, M.; ZHANG, M.; ZHOU, H.-C. Increasing the Stability of Metal-Organic Frameworks. **Advances in Chemistry**, v. 2014, p. 1–8, 18 set. 2014.

BUSER, H. J. et al. The Crystal Structure of Prussian Blue: Fe₄[Fe(CN)₆]₃.xH₂O. **Inorganic Chemistry**, v. 16, n. 11, p. 2704–2710, 1977.

C. D. KEELING et al. **The Keeling Curve, Scripps Institution of Oceanography, San Diego.** Disponível em: <http://scrippsco2.ucsd.edu/data/atmospheric_co2/primary_mlo_co2_record>. Acesso em: 30 abr. 2023.

CALDEIRA, A. C. R. **Estudo da reação de hidrogenação de CO₂ em materiais à base de Cu via catálise heterogênea.** Dissertação de Mestrado. 52 p.—São Carlos: Universidade Federal de São Carlos, 2022.

CALVIN, K. et al. **IPCC, 2023: Climate Change 2023: Synthesis Report. Contribution of Working Groups I, II and III to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change [Core Writing Team, H. Lee and J. Romero (eds.)]. IPCC, Geneva, Switzerland.** Disponível em: <<https://www.ipcc.ch/report/ar6/syr/>>. Acesso em: 30 set. 2024.

CAVKA, J. H. et al. A new zirconium inorganic building brick forming metal organic frameworks with exceptional stability. **Journal of the American Chemical Society**, v. 130, n. 42, p. 13850–13851, 2008.

CENTI, G.; PERATHONER, S. Opportunities and prospects in the chemical recycling of carbon dioxide to fuels. **Catalysis Today**, v. 148, p. 191–205, 2009.

CHAVAN, S. et al. H₂ storage in isostructural UiO-67 and UiO-66 MOFs. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 14, n. 5, p. 1614–1626, 2012.

CHEN, Y.; CHOI, S.; THOMPSON, L. T. Low temperature CO₂ hydrogenation to alcohols and hydrocarbons over Mo₂C supported metal catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 343, p. 147–156, 2016.

CLIFFE, M. J. et al. Correlated defect nanoregions in a metal-organic framework. **Nature Communications**, v. 5, n. 1, p. 4176, 2014.

CORMA, A.; GARCÍA, H.; LLABRÉS I XAMENA, F. X. Engineering Metal Organic Frameworks for Heterogeneous Catalysis. **Chemical Reviews**, v. 110, p. 4606–4655, 2010.

CULLITY, B. D.; SMOLUCHOWSKI, R. Elements of X-Ray Diffraction. **Physics Today**, v. 10, n. 3, p. 50–50, 1957.

DA SILVA, A. H. M. et al. Ethanol formation from CO₂ hydrogenation at atmospheric pressure using Cu catalysts: Water as a key component. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 324, n. November 2022, 2023.

DAGLE, R. A. et al. Ethanol as a Renewable Building Block for Fuels and Chemicals. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 59, n. 11, p. 4843–4853, 2020.

DAI, J.; ZHANG, H. Recent Advances in Catalytic Confinement Effect within Micro/Meso-Porous Crystalline Materials. **Small**, v. 17, n. 22, p. 2005334, 2021.

DASIREDDY, V. D. B. C.; LIKOZAR, B. The role of copper oxidation state in Cu/ZnO/Al₂O₃ catalysts in CO₂ hydrogenation and methanol productivity. **Renewable Energy**, v. 140, p. 452–460, 1 set. 2019.

DE, S. et al. Advances in the Design of Heterogeneous Catalysts and Thermocatalytic Processes for CO₂ Utilization. **ACS Catalysis**, v. 10, n. 23, p. 14147–14185, 2020.

DIMITRIOU, I. et al. Carbon dioxide utilisation for production of transport fuels: Process and economic analysis. **Energy and Environmental Science**, v. 8, n. 6, p. 1775–1789, 2015.

DONG, X. et al. Ce-doped UiO-67 nanocrystals with improved adsorption property for removal of organic dyes. **RSC Advances**, v. 9, n. 47, p. 27674–27683, 2019.

DUBOIS, J.-L.; SAYAMA, K.; ARAKAWA, H. Conversion of CO₂ to Dimethylether and Methanol over Hybrid Catalysts. **Chemistry Letters**, v. 21, n. 7, p. 1115–1118, 1992.

DUTTA, A. et al. Activation of bimetallic AgCu foam electrocatalysts for ethanol formation from CO₂ by selective Cu oxidation/reduction. **Nano Energy**, v. 68, n. December 2019, 2020.

EDDAOUDI, M.; LI, H.; YAGHI, O. M. Highly porous and stable metal-organic frameworks: Structure design and sorption properties. **Journal of the American Chemical Society**, v. 122, n. 7, p. 1391–1397, 2000.

FENG, D. et al. Zirconium-Metalloporphyrin PCN-222: Mesoporous Metal-Organic Frameworks with Ultrahigh Stability as Biomimetic Catalysts. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 51, n. 41, p. 10307–10310, 2012.

FIRTH, F. C. N. et al. Engineering new defective phases of UiO family metal-organic frameworks with water. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 7, n. 13, p. 7459–7469, 2019.

FREM, R. C. G. et al. Mofs (metal-organic frameworks): A fascinating class of porous inorganic materials. **Quimica Nova**, v. 41, n. 10, p. 1178–1191, 2018.

FUJITANI, T.; NAKAMURA, J. The chemical modification seen in the Cu/ZnO methanol synthesis catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 191, n. 1–2, p. 111–129, 2000.

FURUKAWA, H. et al. The chemistry and applications of metal-organic frameworks. **Science**, v. 341, n. 6149, 2013.

GAO, C. et al. A microporous Cu-MOF with optimized open metal sites and pore spaces for high gas storage and active chemical fixation of CO₂. **Chemical Communications**, v. 52, n. 74, p. 11147–11150, 2016.

GARBA, M. D. et al. CO₂ towards fuels: A review of catalytic conversion of carbon dioxide to hydrocarbons. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, n. 2, p. 104756, 1 abr. 2021.

GARCÍA-GARCÍA, P.; CORMA, A. Hf-based Metal-Organic Frameworks in Heterogeneous Catalysis. **Israel Journal of Chemistry**, v. 58, n. 9, p. 1062–1074, 1 out. 2018.

GLOBAL CARBON PROJECT. **Global Carbon Budget Report**. Disponível em: <https://www.globalcarbonproject.org/carbonbudget/21/files/GCP_CarbonBudget_2021.pdf>. Acesso em: 11 dez. 2022.

GNANAMANI, M. K. et al. Hydrogenation of Carbon Dioxide over Co-Fe Bimetallic Catalysts. **ACS Catalysis**, v. 6, n. 2, p. 913–927, 5 fev. 2016.

GRABOW, L. C.; MAVRIKAKIS, M. Mechanism of methanol synthesis on cu through CO₂ and CO hydrogenation. **ACS Catalysis**, v. 1, n. 4, p. 365–384, 2011.

GUO, J. et al. Metal-organic frameworks as catalytic selectivity regulators for organic transformations. **Chemical Society Reviews**, v. 50, n. 9, p. 5366–5396, 2021.

GUTTERØD, E. S. et al. Hydrogenation of CO₂ to Methanol by Pt Nanoparticles Encapsulated in UiO-67: Deciphering the Role of the Metal-Organic Framework. **Journal of the American Chemical Society**, v. 142, n. 2, p. 999–1009, 2020.

HE, Z. et al. Water-Enhanced Synthesis of Higher Alcohols from CO₂ Hydrogenation over a Pt/Co₃O₄ Catalyst under Milder Conditions. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 55, n. 2, p. 737–741, 2016.

HEALY, C. et al. The thermal stability of metal-organic frameworks. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 419, 15 set. 2020.

HESTER, P. et al. On thermal stability and catalytic reactivity of Zr-based metal-organic framework (UiO-67) encapsulated Pt catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 340, p. 85–94, 2016.

HOWARTH, A. J. et al. **Chemical, thermal and mechanical stabilities of metal-organic frameworks**. **Nature Reviews Materials** Nature Publishing Group, , 9 fev. 2016.

IHS CHEMICAL. **IHS Chemical Bulletin**. Disponível em: <<https://www.methanol.org/wp-content/uploads/2016/07/IHS-ChemicalBulletin-Issue3-Alvarado-Jun16.pdf>>. Acesso em: 7 dez. 2021.

JAJKO, G. et al. Water adsorption in ideal and defective UiO-66 structures. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 330, 1 jan. 2022.

JIANG, S.; ZHANG, H.; YAN, Y. Catalytic wet peroxide oxidation of phenol wastewater over a novel Cu- ZSM-5 membrane catalyst. **Catalysis Communications**, v. 71, p. 28–31, 2015.

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

JOHNSTON, V. J. et al. **Producing ethanol using two different streams from acetic acid carbonylation process**. **PatentUS8809598B2**. Estados Unidos, 19 ago. 2014.

KATTEL, S. et al. Active sites for CO₂ hydrogenation to methanol on Cu/ZnO catalysts. **Science**, v. 357, n. 6354, p. 1296–1299, 2017.

KAUR, G. et al. Controlling the Synthesis of Metal-Organic Framework UiO-67 by Tuning Its Kinetic Driving Force. **Crystal Growth and Design**, v. 19, n. 8, p. 4246–4251, 7 ago. 2019.

KOBAYASHI, H. et al. Charge transfer dependence on CO₂ hydrogenation activity to methanol in Cu nanoparticles covered with metal-organic framework systems. **Chemical Science**, v. 10, n. 11, p. 3289–3294, 2019.

KULD, S. et al. Quantifying the promotion of Cu catalysts by ZnO for methanol synthesis. **Science**, n. October 2015, 2016.

LEE, Y. et al. ZIF-8 : A comparison of synthesis methods. **Chemical Engineering Journal**, v. 271, p. 276–280, 2015.

LI, H. et al. Establishing microporosity in open metal-organic frameworks: Gas sorption isotherms for Zn(BDC) (BDC=1,4-benzenedicarboxylate). **Journal of the American Chemical Society**, v. 120, n. 33, p. 8571–8572, 1998.

LI, H. et al. Design and synthesis of an exceptionally stable and highly porous metal-organic framework. **Letters to Nature**, v. 402, n. 6759, p. 276–279, 1999.

LI, L. et al. Heterobimetallic CoCeO_x derived from cobalt partially-substituted Ce-UiO-66 for chlorobenzene efficient catalytic destruction. **Journal of Rare Earths**, v. 41, n. 6, p. 810–819, 1 jun. 2023.

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

LI, X. L. et al. Insight into the Correlation between Cu Species Evolution and Ethanol Selectivity in the Direct Ethanol Synthesis from CO Hydrogenation. **ChemCatChem**, v. 11, n. 3, p. 1123–1130, 6 fev. 2019.

LIANG, B. et al. Investigation on Deactivation of Cu/ZnO/Al₂O₃ Catalyst for CO₂ Hydrogenation to Methanol. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 58, n. 21, p. 9030–9037, 2019.

LIANG, W. et al. Tailoring and Identifying Brønsted Acid Sites on Metal Oxo-Clusters of Metal-Organic Frameworks for Catalytic Transformation. **ACS Central Science**, v. 9, n. 1, p. 27–35, 25 jan. 2023.

LIN, J.-J.; KNIFTON, J. F. **Process for homologation of methanol to ethanol. PatentUS4277634A**. Estados Unidos, 3 jan. 1984.

LIN, Y. et al. Metal-Organic Frameworks for Carbon Dioxide Capture and Methane Storage. **Advanced Energy Materials**, v. 7, n. 4, 2016.

LING, L. L. et al. Light-Assisted CO₂ Hydrogenation over Pd₃Cu@UiO-66 Promoted by Active Sites in Close Proximity. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 61, n. 12, 14 mar. 2022.

LIPPENS, B. C.; DE BOER, J. H. Studies on Pore Systems in Catalysts: V. The t method. **Journal of Catalysis**, v. 4, p. 319–323, 1965.

LIU, C. et al. Recent Advances in MOF-based Nanocatalysts for Photo-Promoted CO₂ Reduction Applications. **Catalysts**, v. 9, p. 1–16, 2019.

LIU, T.; HONG, X.; LIU, G. In Situ Generation of the Cu@₃D-ZrO_x Framework Catalyst for Selective Methanol Synthesis from CO₂/H₂. **ACS Catalysis**, v. 10, n. 1, p. 93–102, 2020.

MAZLOOMI, K.; SULAIMAN, N.; MOAYEDI, H. Electrical Efficiency of Electrolytic Hydrogen Production. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 7, p. 3314–3326, 2012.

MELO, C. I. et al. Hydrogenation of Carbon Dioxide to Methane by Ruthenium Nanoparticles in Ionic Liquid. **ChemSusChem Communications**, v. 9, n. 10, p. 1081–1084, 2016.

MONDLOCH, J. E. et al. Vapor-phase metalation by atomic layer deposition in a metal-organic framework. **Journal of the American Chemical Society**, v. 135, n. 28, p. 10294–10297, 2013.

MUSTAFA, K. et al. Co-catalyst free ethene dimerization over Zr-based metal-organic framework (UiO-67) functionalized with Ni and bipyridine. **Catalysis Today**, v. 369, n. October 2019, p. 193–202, 2021.

NAKAMURA, J. et al. The role of ZnO in Cu/ZnO methanol synthesis catalysts. **Catalysis Today**, v. 28, n. 3, p. 223–230, 1996.

NDSU. **History of Ethanol Production and Policy**. Disponível em: <<https://www.ag.ndsu.edu/energy/biofuels/energy-briefs/history-of-ethanol-production-and-policy#:~:text=Today's ethanol industry began in,ease of transformation into alcohol.>>. Acesso em: 21 jun. 2022.

NICKERL, G. et al. Integration of accessible secondary metal sites into MOFs for H₂S removal. **Inorganic Chemistry Frontiers**, v. 1, n. 4, p. 325–330, 2014.

NIE, X. et al. Mechanistic Understanding of Alloy Effect and Water Promotion for Pd-Cu Bimetallic Catalysts in CO₂ Hydrogenation to Methanol. **ACS Catalysis**, v. 8, n. 6, p. 4873–4892, 2018.

NIJEM, N. et al. Tuning the Gate Opening Pressure of Metal Organic Frameworks (MOFs) for the Selective Separation of Hydrocarbons. **Journal of the American Chemical Society**, v. 134, n. 37, p. 15201–15204, 2012.

NOAA. **National Oceanic and Atmospheric Administration**. Disponível em: <<https://gml.noaa.gov/ccgg/trends/monthly.html>>. Acesso em: 29 abr. 2023.

ØIEN, S. et al. Detailed structure analysis of atomic positions and defects in zirconium metal-organic frameworks. **Crystal Growth and Design**, v. 14, n. 11, p. 5370–5372, 2014.

ØIEN, S. et al. Probing Reactive Platinum Sites in UiO-67 Zirconium Metal-Organic Frameworks. **Chemistry of Materials**, v. 27, p. 1042–1056, 2015.

O'KEEFFE, M. et al. The Reticular Chemistry Structure Resource (RCSR) Database of, and Symbols for, Crystal Nets. **Accounts of Chemical Research**, v. 41, n. 12, p. 1782–1789, 2008.

OLAH, G. A.; GOEPPERT, A.; PRAKASH, G. K. S. Chemical recycling of carbon dioxide to methanol and dimethyl ether: From greenhouse gas to renewable, environmentally carbon neutral fuels and synthetic hydrocarbons. **Journal of Organic Chemistry**, v. 74, n. 2, p. 487–498, 2009.

PAN, Y. et al. Microporous and Mesoporous Materials Supported CuO catalysts on metal-organic framework (Cu-UiO-66) for efficient catalytic wet peroxide oxidation of 4-chlorophenol in wastewater. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 291, p. 109703, 2020.

PODROJKOVÁ, N. et al. Recent Developments in the Modelling of Heterogeneous Catalysts for CO₂ Conversion to Chemicals. **ChemCatChem**, v. 12, n. 7, p. 1802–1825, 2020.

POROSOFF, M. D. et al. Potassium-Promoted Molybdenum Carbide as a Highly Active and Selective Catalyst for CO₂ Conversion to CO. **ChemSusChem**, v. 10, n. 11, p. 2408–2415, 2017.

RAVIKOVITCH, P. I.; HALLER, G. L.; NEIMARK, A. V. Density functional theory model for calculating pore size distributions: pore structure of nanoporous catalysts. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 76, p. 203–226, 1998.

REID, R. C.; PRAUSNITZ, J. M.; SHERWOOD, T. K. **The Properties of Gases and Liquids**. 3. ed. New York: McGraw-Hill, 1977.

ROGGE, S. M. J. et al. Metal-organic and covalent organic frameworks as single-site catalysts. **Chemical Society Reviews**, v. 46, n. 11, p. 3134–3184, 2017.

ROJAS-BUZO, S. et al. Tailoring Lewis/Brønsted acid properties of MOF nodes via hydrothermal and solvothermal synthesis: simple approach with exceptional catalytic implications. **Chemical Science**, v. 12, n. 29, p. 10106–10115, 7 ago. 2021.

ROJAS-BUZO, S.; GARCÍA-GARCÍA, P.; CORMA, A. Hf-based metal-organic frameworks as acid-base catalysts for the transformation of biomass-derived furanic compounds into chemicals. **Green Chemistry**, v. 20, n. 13, p. 3081–3091, 2018.

ROTH, K. L. et al. Photo-triggered Release of 5-fluorouracil from a MOF Drug Delivery Vehicle. **Chemical Communications**, v. 54, n. 55, p. 7617–7620, 2018.

ROY, S.; CHEREVOTAN, A.; PETER, S. C. Thermochemical CO₂ Hydrogenation to Single Carbon Products: Scientific and Technological Challenges. **ACS Energy Letters**, v. 3, n. 8, p. 1938–1966, 10 ago. 2018.

RUNGTAWEEVORANIT, B. et al. Copper Nanocrystals Encapsulated in Zr-based Metal-Organic Frameworks for Highly Selective CO₂ Hydrogenation to Methanol. **Nano Letters**, v. 16, n. 12, p. 7645–7649, 2016a.

RUNGTAWEEVORANIT, B. et al. Copper Nanocrystals Encapsulated in Zr-based Metal-Organic Frameworks for Highly Selective CO₂ Hydrogenation to Methanol. **Nano Letters**, v. 16, n. 12, p. 7645–7649, 2016b.

SANNES, D. K. et al. Quantification of Linker Defects in UiO-Type Metal-Organic Frameworks. **Chemistry of Materials**, v. 35, n. 10, p. 3793–3800, 23 maio 2023.

SCHAATE, A. et al. Modulated synthesis of Zr-based metal-organic frameworks: From nano to single crystals. **Chemistry - A European Journal**, v. 17, n. 24, p. 6643–6651, 2011.

SENKOVSKA, I. et al. New highly porous aluminium based metal-organic frameworks: Al(OH)(ndc) (ndc = 2,6-naphthalene dicarboxylate) and Al(OH)(bpdc) (bpdc = 4,4'-biphenyl dicarboxylate). **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 122, n. 1–3, p. 93–98, 2009.

SG H₂ ENERGY GLOBAL. **Hydrogen: More carbon reduction and less cost**. Disponível em: <<https://www.sgh2energy.com/economics>>. Acesso em: 19 maio. 2023.

SHEARER, G. C. et al. Defect Engineering: Tuning the Porosity and Composition of the Metal-Organic Framework UiO-66 via Modulated Synthesis. **Chemistry of Materials**, v. 28, n. 11, p. 3749–3761, 2016.

SILVA, A. H. M. **Síntese de compostos C₂₊ a partir de CO₂ e H₂O aplicando materiais de Cu e Cu-Zn: estudos na catálise heterogênea em fase gasosa e eletrocatalise**. Tese de doutorado. 162 p.—São Carlos: Universidade Federal de São Carlos, 2020.

SILVA, C. G.; CORMA, A.; GARCIA, H. Metal-organic frameworks as semiconductors. **Journal of Materials Chemistry**, v. 20, p. 3141–3156, 2010.

STANGELAND, K.; LI, H.; YU, Z. Thermodynamic Analysis of Chemical and Phase Equilibria in CO₂ Hydrogenation to Methanol, Dimethyl Ether, and Higher Alcohols. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 57, p. 4081–4094, 2018.

STOCK, N.; BISWAS, S. Synthesis of metal-organic frameworks (MOFs): Routes to various MOF topologies, morphologies, and composites. **Chemical Reviews**, v. 112, n. 2, p. 933–969, 2012.

SUN, X. et al. A first-principles microkinetic study on the hydrogenation of carbon dioxide over Cu(211) in the presence of water. **Science China Chemistry**, v. 62, n. 12, p. 1686–1697, 2019.

TADA, S. et al. Effects of Cu Precursor Types on the Catalytic Activity of Cu/ZrO₂ toward Methanol Synthesis via CO₂ Hydrogenation. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 58, n. 42, p. 19434–19445, 2019.

TARKOWSKI, R.; ULIASZ-MISIAK, B. Towards underground hydrogen storage: A review of barriers. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 162, 1 jul. 2022.

VAN DEN BERG, R. et al. Structure sensitivity of Cu and CuZn catalysts relevant to industrial methanol synthesis. **Nature Communications**, v. 7, n. 13057, 2016.

WAITSCHAT, S. et al. Synthesis of M-UiO-66 (M = Zr, Ce or Hf) employing 2,5-pyridinedicarboxylic acid as a linker: Defect chemistry, framework hydrophilisation and sorption properties. **Dalton Transactions**, v. 47, n. 4, p. 1062–1070, 2018.

WANG, C. et al. Doping Metal - Organic Frameworks for Water Oxidation, Carbon Dioxide Reduction, and Organic Photocatalysis. **Journal of the American Chemical Society**, v. 133, p. 13445–13454, 2011.

WANG, L. et al. Direct transformation of ethanol to ethyl acetate on Cu/ZrO₂ catalyst. **Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis**, v. 101, n. 2, p. 365–375, dez. 2010.

WASSON, M. C. et al. Metal–organic frameworks: A tunable platform to access single-site heterogeneous catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 586, n. May, 2019.

WEB OF SCIENCE. **Web of Science Database. Copyright Clarivate 202. All rights reserved.**, 22 nov. 2023.

WEI, J. et al. Directly converting CO₂ into a gasoline fuel. **Nature Communications**, v. 8, n. May, p. 1–8, 2017.

WELLS, A. F. **Three dimensional nets and polyhedra**. 1. ed. New York: Wiley, 1977.

WINARTA, J. et al. A Decade of UiO-66 Research: A Historic Review of Dynamic Structure, Synthesis Mechanisms, and Characterization Techniques of an Archetypal Metal-Organic Framework. **Crystal Growth and Design**, v. 20, n. 2, p. 1347–1362, 2020.

WUEBBLES, D. J.; FAHEY, D. W.; HIBBARD, K. A. Climate Science Special Report: Fourth National Climate Assessment. 2017.

XU, D. et al. Advances in higher alcohol synthesis from CO₂ hydrogenation. **Chem**, v. 7, n. 4, p. 849–881, 8 abr. 2021.

- XU, L. et al. Research progress in conversion of CO₂ to valuable fuels. **Molecules**, v. 25, n. 16, 2020.
- XYDIAS, P. et al. Drastic enhancement of the CO₂ adsorption properties in sulfone-functionalized Zr- and Hf-UiO-67 MOFs with hierarchical mesopores. **Inorganic Chemistry**, v. 53, n. 2, p. 679–681, 21 jan. 2014.
- YAGHI, O. M. et al. Reticular synthesis and the design of new materials. **Nature**, v. 423, n. 6941, p. 705–714, 2003.
- YAGHI, O. M.; KALMUTZKI, M. J.; DIERCKS, C. S. **Introduction to Reticular Chemistry**. 1. ed. Hoboken: Wiley, 2019.
- YANG, C. et al. Hydroxyl-mediated ethanol selectivity of CO₂ hydrogenation. **Chemical Science**, v. 10, n. 11, p. 3161–3167, 2019.
- YANG, D. et al. CO₂ capture and conversion using Mg-MOF-74 prepared by a sonochemical method. **Energy & Environmental Science**, v. 5, p. 6465–6473, 2012.
- YANG, Y. et al. Fundamental studies of methanol synthesis from CO₂ hydrogenation on Cu(111), Cu clusters, and Cu/ZnO(0001). **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 12, n. 33, p. 9909–9917, 2010.
- YE, J.; JOHNSON, J. K. Design of Lewis Pair-Functionalized Metal Organic Frameworks for CO₂ Hydrogenation. **ACS Catalysis**, v. 5, n. 5, p. 2921–2928, 2015.
- YE, R. P. et al. CO₂ hydrogenation to high-value products via heterogeneous catalysis. **Nature Communications**, v. 10, n. 5698, 2019.
- YOST, B. T. et al. Vibrational spectroscopy investigation of defects in Zr- and Hf-UiO-66. **RSC Advances**, v. 12, n. 35, p. 22440–22447, 11 ago. 2022.

YU, P. et al. Active, selective, and recyclable $Zr(SO_4)_2/SiO_2$ and $Zr(SO_4)_2$ /activated carbon solid acid catalysts for esterification of malic acid to dimethyl malate. **Catalysts**, v. 10, n. 4, 1 abr. 2020.

YUE, H.; MA, X.; GONG, J. An alternative synthetic approach for efficient catalytic conversion of syngas to ethanol. **Accounts of Chemical Research**, v. 47, n. 5, p. 1483–1492, 20 maio 2014.

ZENG, F. et al. Catalysts design for higher alcohols synthesis by CO_2 hydrogenation: Trends and future perspectives. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 291, n. March, p. 120073, ago. 2021.

ZHANG, S. et al. A Short Review of Recent Advances in Direct CO_2 Hydrogenation to Alcohols. **Topics in Catalysis**, v. 64, n. 5–6, p. 371–394, 2021.

ZHANG, W. et al. Progress and Perspective of Electrocatalytic CO_2 Reduction for Renewable Carbonaceous Fuels and Chemicals. **Advanced Science**, v. 5, n. 1, 2018.

ZHAO, B. et al. Highly selective conversion of CO_2 into ethanol on $Cu/ZnO/Al_2O_3$ catalyst with the assistance of plasma. **Journal of CO_2 Utilization**, v. 24, n. December 2017, p. 34–39, 2018.

ZHAO, Y. et al. Large-Scale Synthesis of Monodisperse UiO-66 Crystals with Tunable Sizes and Missing Linker Defects via Acid/Base Co-Modulation. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 9, n. 17, p. 15079–15085, 2017.

ZHAO, Y. F. et al. Insight into methanol synthesis from CO_2 hydrogenation on Cu(111): Complex reaction network and the effects of H_2O . **Journal of Catalysis**, v. 281, n. 2, p. 199–211, 2011.

ZHU, Y. et al. Copper-zirconia interfaces in UiO-66 enable selective catalytic hydrogenation of CO_2 to methanol. **Nature Communications**, v. 11, n. 1, p. 5849, 2020.

APÊNDICES

Nesta seção são apresentadas informações adicionais relevantes para a compreensão do desenvolvimento da tese. O apêndice A e B apresentam, respectivamente, a lista de reagentes, planilhas de síntese dos catalisadores e difratogramas da UiO-67 sintetizada com o aumento da escala de síntese. Os apêndices C e D apresentam, respectivamente, os cromatogramas, curvas de calibração e caracterizações dos catalisadores CZA e Cu/ZrO₂. O apêndice E apresenta o cálculo da temperatura necessária para aquecimento da água presente no saturador, partindo das relações de equilíbrio líquido-vapor e razão H₂O/CO₂ utilizada no sistema reacional.

APÊNDICE A

As Tabelas A-1 e A-2 apresentam o fabricante e o grau de pureza dos reagentes utilizados na síntese da UiO-67 e na etapa de metalação da MOF. Os reagentes foram utilizados sem tratamento prévio, devido ao elevado grau de pureza.

Tabela A- 1: Reagentes utilizados na síntese da UiO-67.

Reagentes	Fabricante	Pureza (%)
Cloreto de zircônio (IV) (ZrCl ₄)	Sigma Aldrich	99%
Ácido 4,4-bifenildicarboxílico (H ₂ bpdc)	Sigma Aldrich	99%
Dimetilformamida (DMF)	Synth	99%
Ácido fórmico (HCO ₂ H)	Sigma Aldrich	99%
Tetrahidrofurano (THF)	Sigma Aldrich	99%
Acetona	Synth	99%

Tabela A- 2: Reagentes utilizados na etapa de metalação da UiO-67.

Reagentes	Fabricante	Pureza (%)
Acetato de cobre (AcCu)	Sigma Aldrich	99%
Sulfato de cobre (CuSO ₄)	Sigma Aldrich	99%
Cloreto de cobre (CuCl ₂)	Sigma Aldrich	99%
Nitrato de cobre (Cu(NO ₃) ₂).	Sigma Aldrich	99%
Iodeto de cobre (CuI)	Sigma Aldrich	99%
Acetonitrila (ACN)	Neon	99%
Acetona	Synth	99%

As Figuras A-1 e A-2 apresentam as planilhas de cálculo da quantidade de cobre adicionada à UiO-67 na etapa de metalização utilizando os diferentes precursores de cobre.

Figura A-1: Planilha de cálculo da quantidade de cobre adicionada à UiO-67 utilizando diferentes sais precursores.

Cálculo da quantidade de cobre adicionada à UiO-67							
CuSO ₄ ·5H ₂ O				CuCl ₂			
MM (g/mol)		Teor mássico de Cu no sal		MM (g/mol)		Teor mássico de Cu no sal	
CuSO ₄ ·5H ₂ O	Cu	T (%)	25,45	CuCl ₂	Cu	T (%)	47,27
249,69	63,55			134,45	63,55		
		V _{SOL} (L)	0,08			V _{SOL}	0,08
		C _{SOL} (mol/L)	0,03			C _{SOL} (mol/L)	0,03
mMOF (g)	0,601	% Cu contido na amostra*		mMOF (g)	0,617	% Cu contido na amostra*	
mCuSO ₄ (g)	0,603	Cu (%)		mCuCl ₂ (g)	0,327	Cu (%)	
mCu (g)	0,154	20,35		mCu (g)	0,154	20,01	
m _{total} (g)*	0,755			m _{total} (g)*	0,771		
*considerando que todo o metal foi incorporado				*considerando que todo o metal foi incorporado			
Cu(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O				CuI			
MM (g/mol)		Teor mássico de Cu no sal		MM (g/mol)		Teor mássico de Cu no sal	
Cu(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O	Cu	T (%)	26,30	CuI	Cu	T (%)	33,33
241,6	63,55			190,65	63,55		
		V _{SOL}	0,08			V _{SOL}	0,08
		C _{SOL} (mol/L)	0,03			C _{SOL} (mol/L)	0,03
mMOF (g)	0,602	% Cu contido na amostra*		mMOF (g)	0,600	% Cu contido na amostra*	
mCu(NO ₃) ₂ (g)	0,581	Cu (%)		mCuI (g)	0,462	Cu (%)	
mCu (g)	0,153	20,24		mCu (g)	0,154	20,42	
m _{total} (g)*	0,755			m _{total} (g)*	0,754		
*considerando que todo o metal foi incorporado				*considerando que todo o metal foi incorporado			

Figura A-2: Planilha de cálculo da quantidade de cobre adicionada à UiO-67 utilizando o acetato de cobre (AcCu) como sal precursor.

Variação da quantidade de cobre adicionada à UiO-67 usando o AcCu							
10%				20%			
MM (g/mol)		Teor mássico de Cu no sal		MM (g/mol)		Teor mássico de Cu no sal	
AcCu	Cu	T (%)	31,86	AcCu	Cu	T (%)	31,86
199,45	63,55			199,45	63,55		
		V _{SOL} (L)	0,08			V _{SOL}	0,08
		C _{SOL} (mol/L)	0,01			C _{SOL} (mol/L)	0,03
mMOF (g)	0,601	% Cu contido na amostra*		mMOF (g)	0,602	% Cu contido na amostra*	
mAcCu (g)	0,213	Cu (%)		mAcCu (g)	0,479	Cu (%)	
mCu (g)	0,068	10,13		mCu (g)	0,153	20,25	
m _{total} (g)*	0,669			m _{total} (g)*	0,754		
*considerando que todo o metal foi incorporado				*considerando que todo o metal foi incorporado			
30%				60%			
MM (g/mol)		Teor mássico de Cu no sal		MM (g/mol)		Teor mássico de Cu no sal	
AcCu	Cu	T (%)	31,86	AcCu	Cu	T (%)	31,86
199,45	63,55			199,45	63,55		
		V _{SOL}	0,08			V _{SOL}	0,08
		C _{SOL} (mol/L)	0,05			C _{SOL} (mol/L)	0,18
mMOF (g)	0,601	% Cu contido na amostra*		mMOF (g)	0,601	% Cu contido na amostra*	
mAcCu (g)	0,813	Cu (%)		mAcCu (g)	2,833	Cu (%)	
mCu (g)	0,259	30,14		mCu (g)	0,903	60,03	
m _{total} (g)*	0,860			m _{total} (g)*	1,504		
*considerando que todo o metal foi incorporado				*considerando que todo o metal foi incorporado			

APÊNDICE B

A Figura B-1 apresenta os difratogramas da Zr-UiO-67 sintetizada com aumento de escala de síntese desde 8 vezes (8x) até 150 vezes (150x). A Figura B-2 apresenta o termograma da Zr-UiO-67 após agitação em água por 24h.

Figura B-1: Difratogramas da UiO-67 sintetizada com o aumento da escala de síntese.

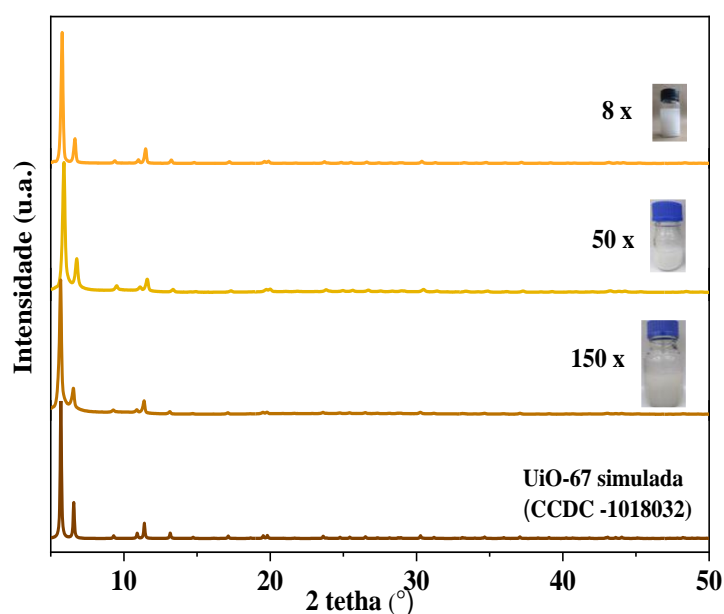
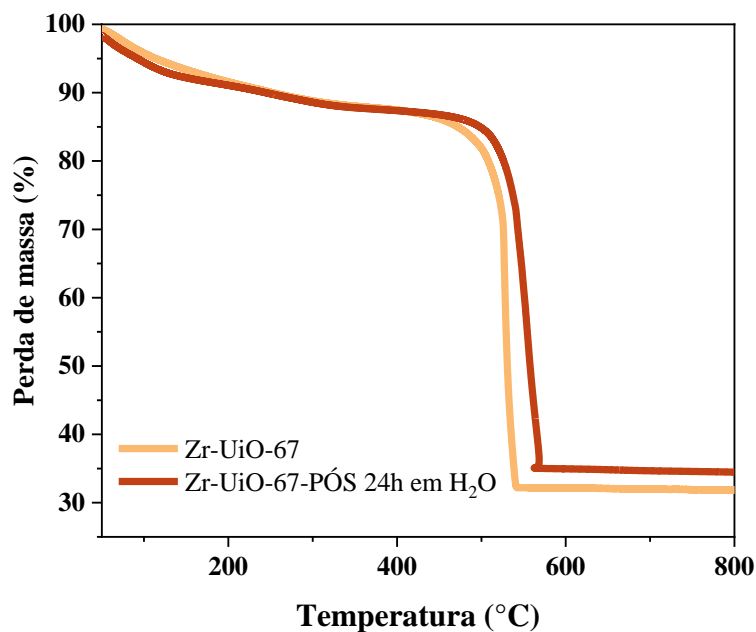


Figura B-2: Termograma da Zr-UiO-67 pós- agitação em H₂O durante 24h.



APÊNDICE C

Os difratogramas de raios X, RTP-H₂ e fisissorção de N₂ dos catalisadores CZA e Cu/ZrO₂ estão apresentados a seguir.

Figura C-3: Difratogramas dos catalisadores CZA e Cu/ZrO₂ e comparação com os padrões de CuO (PDF-48-1548) e ZnO (PDF-36-1451).

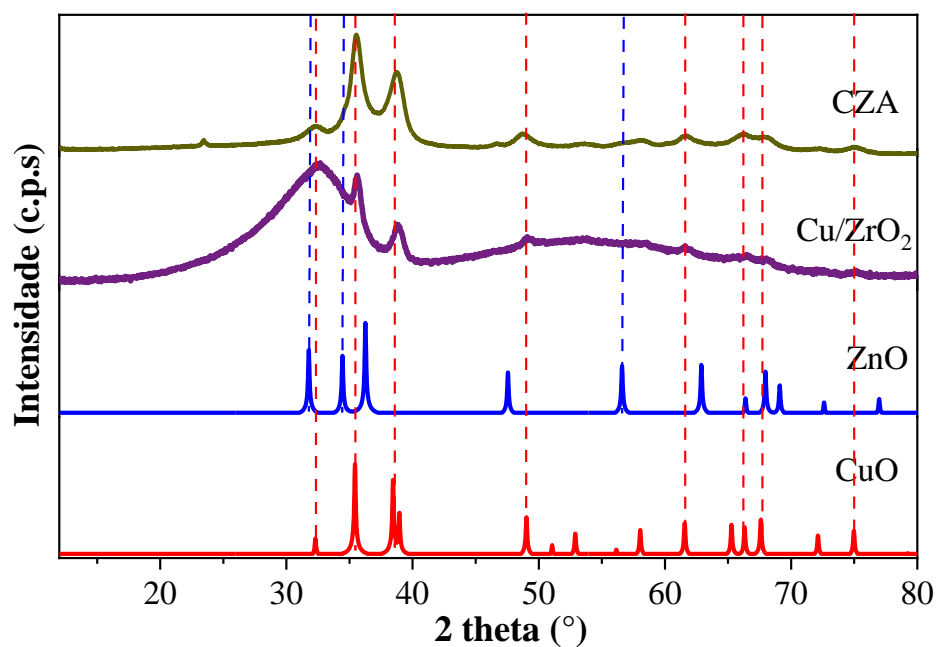


Figura C-1: RTP-H₂ dos catalisadores CZA e Cu/ZrO₂.

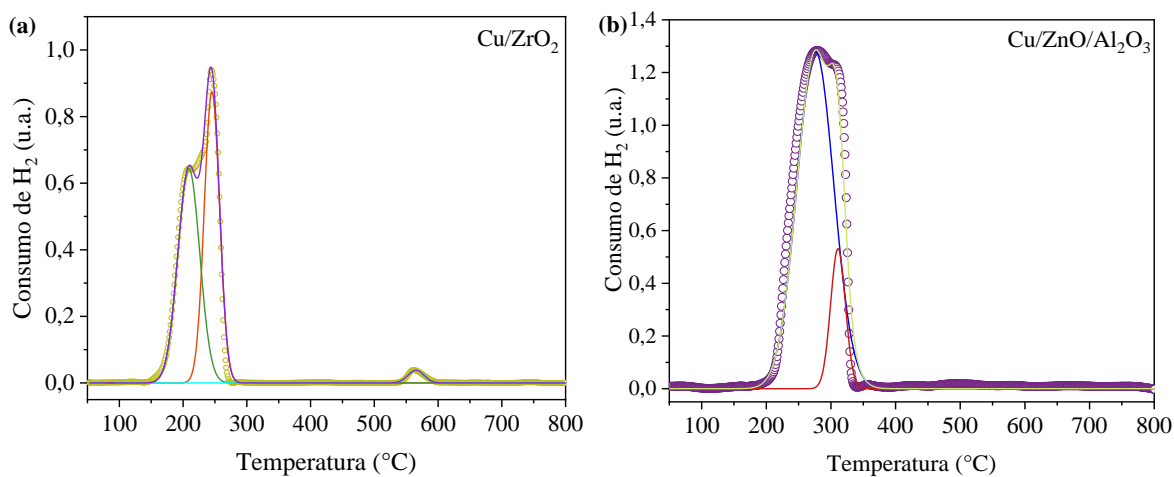
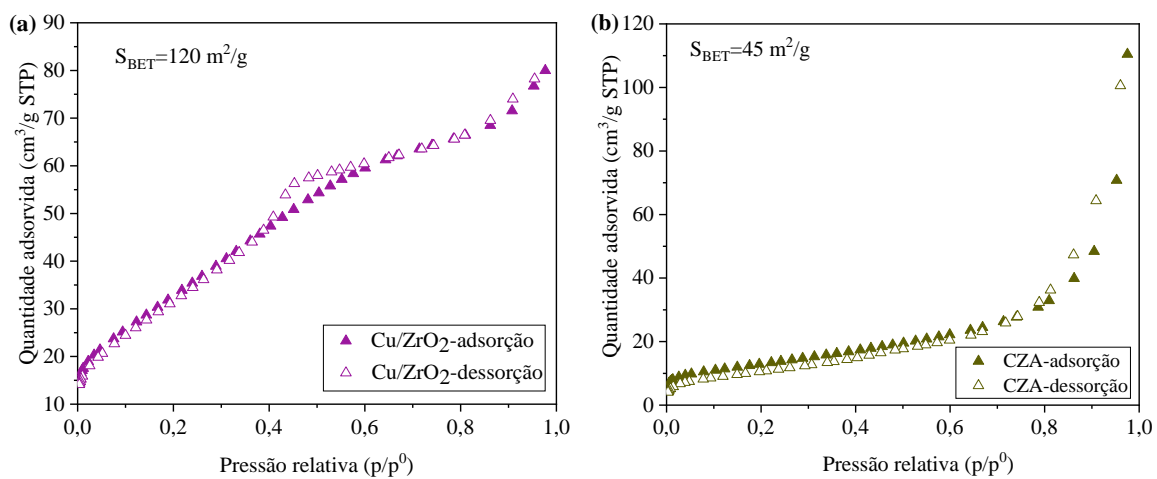


Figura C-2: Isotermas de adsorção de N₂ dos catalisadores CZA e Cu/ZrO₂



APÊNDICE D

A Figura D-1 apresenta o cromatograma de uma amostra preparada com os padrões (Acetaldeído, etanol e metanol) diluídos em água deionizada. Já a Figura D-2 apresenta o cromatograma dos produtos líquidos obtidos da reação de hidrogenação de CO_2 com razão molar H_2/CO_2 igual a 3, temperatura de reação de 260°C durante 3h, utilizando o catalisador 20Cu/UiO-67. Cada pico apresentou um espectro de massas característico que possibilitou a identificação das espécies químicas correspondentes. Os compostos acetaldeído (Acetal), metanol (MeOH), acetaldeído (Acetal) e etanol (EtOH) foram adequadamente identificados por cromatografia (GC-MS), não só por análise de seus espectros, como também por meio da injeção de seus padrões analíticos.

Figura D-1: Figura D- 1: Cromatograma (GC-MS) de uma amostra preparada com padrões (acetaldeído, metanol e etanol, respectivamente) da reação.

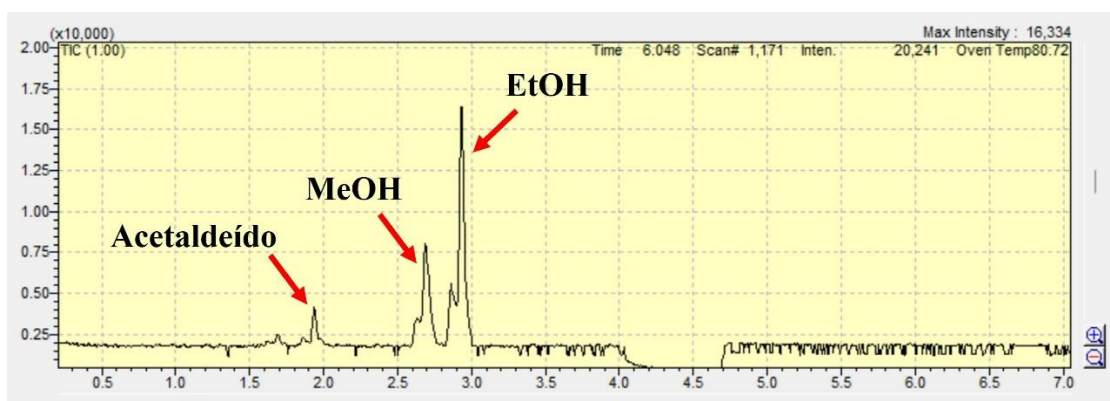
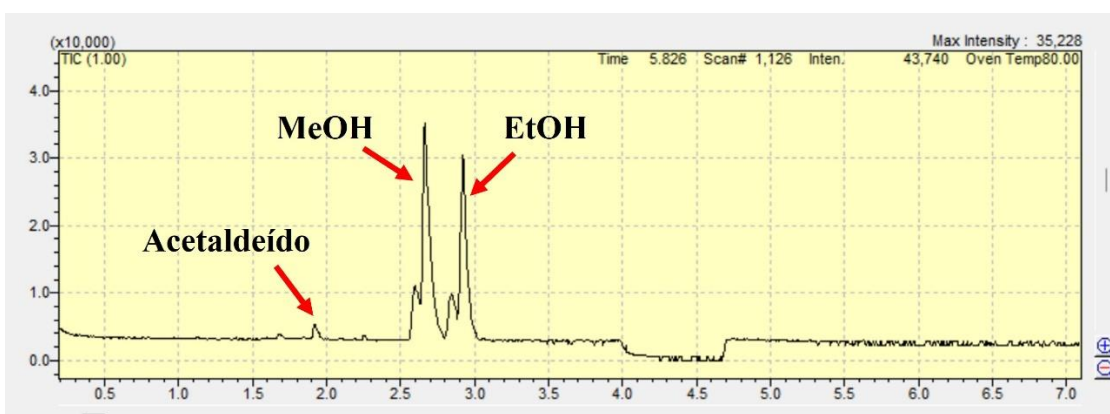


Figura D-2: Cromatograma (GC-MS) de uma amostra dos produtos líquidos obtidos da reação de hidrogenação de CO_2 com razão molar H_2/CO_2 igual a 3, temperatura de reação de 260°C durante 3h, utilizando o catalisador 20Cu/UiO-67.



As Figuras D-3, D-4 e D-5 apresentam os espectros de massas das espécies químicas referentes ao cromatograma da reação de hidrogenação de CO_2 com razão molar H_2/CO_2 igual a 3, temperatura de reação de 260°C durante 3h, utilizando o catalisador $20\text{Cu}/\text{UiO}-67$. (Figura D-2).

Figura D-3: Espectro de massas do acetaldeído (Massa molar= $44\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$).

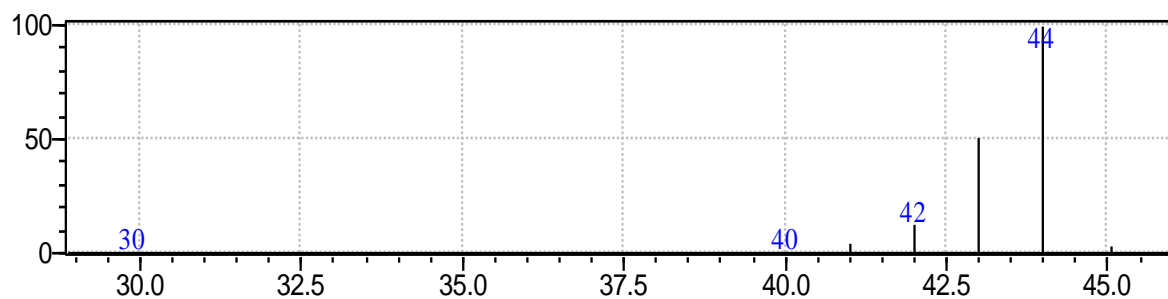


Figura D-4: Espectro de massas do Metanol (Massa molar= $32\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$).

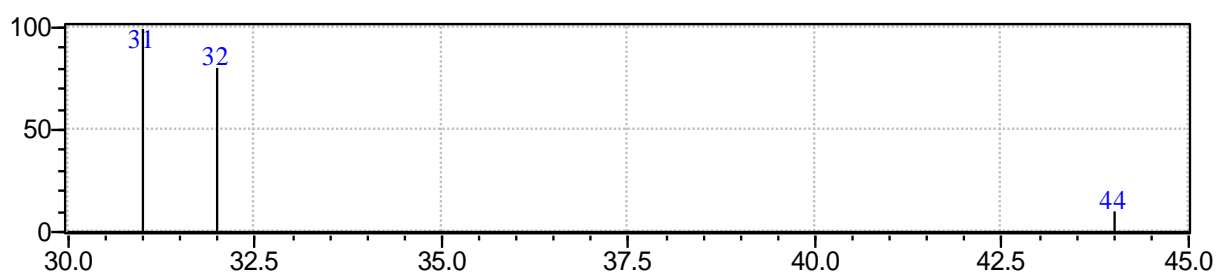
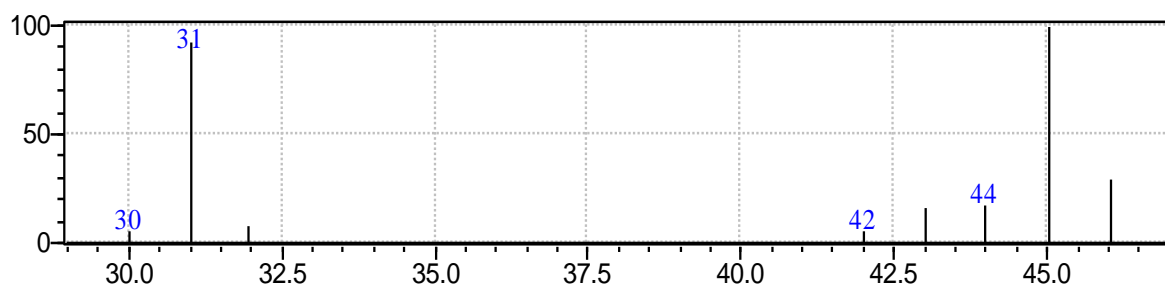


Figura D-5: Espectro de massas do Etanol (Massa molar= $46\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$).



Os cromatogramas típicos dos produtos das reações são apresentados nas Figuras D-1, D-6 e D-7.

Figura D-6: Cromatograma (GC-FID) de uma amostra preparada com padrões (acetaldeído, metanol e etanol, respectivamente) da reação.

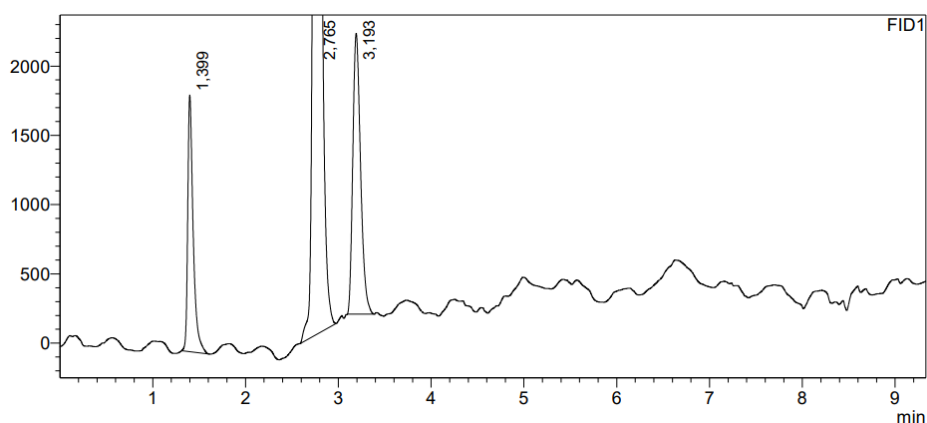


Figura D-7: Cromatograma (GC-FID) de uma amostra da reação de hidrogenação do CO_2 e H_2O com razão molar igual a 1, $T=180^\circ\text{C}$ ($T_{\text{ativação}}=260^\circ\text{C}$) e usando a 20Cu/UiO-67 como catalisador.

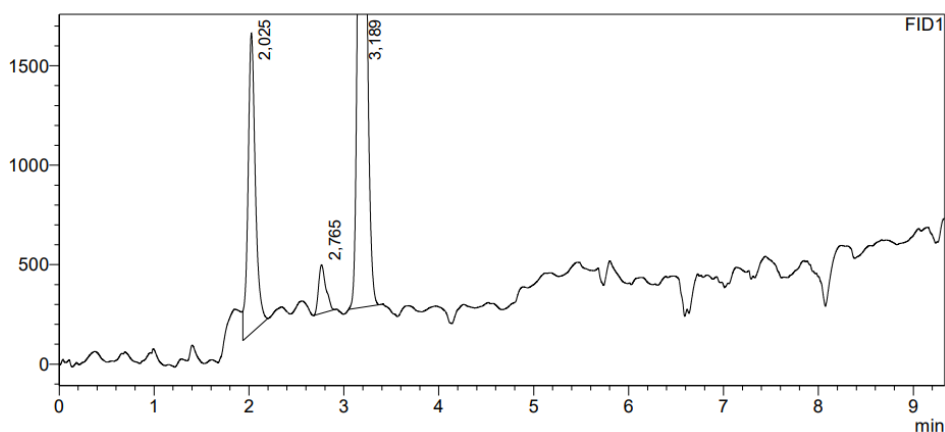
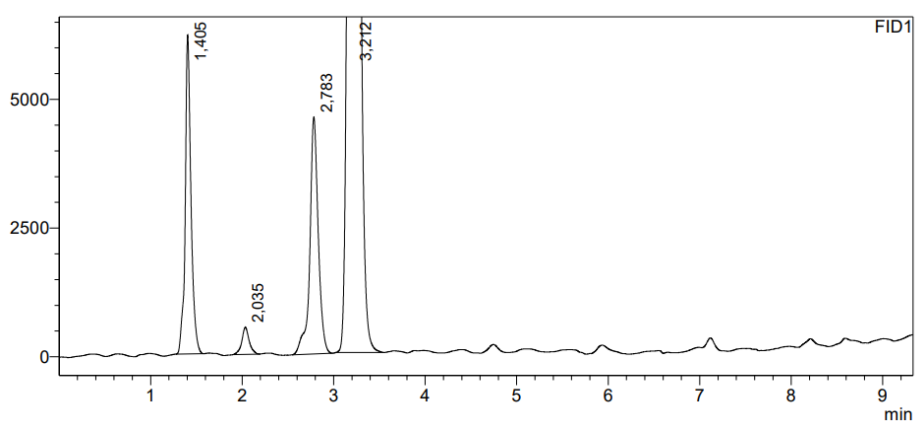
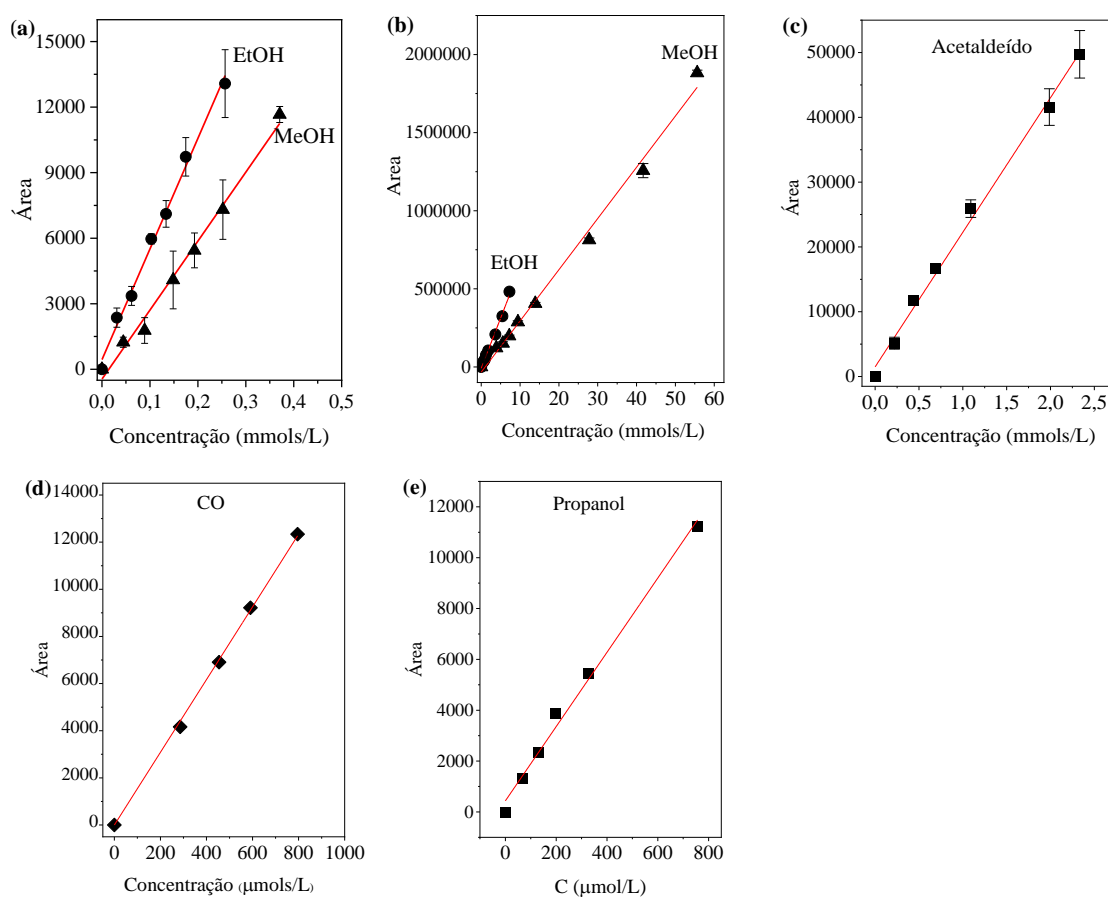


Figura D-8: Cromatograma (GC-FID) de uma amostra da reação de hidrogenação do CO_2 e H_2 com razão molar igual a 1, $T=260^\circ\text{C}$ ($T_{\text{ativação}}=200^\circ\text{C}$) e usando a 20Cu/UiO-67 como catalisador.



As curvas de calibração foram injetadas em triplicata, utilizando os produtos de interesse das reações (calibração externa), onde foram preparadas soluções aquosas com diferentes concentrações dos álcoois (metanol, etanol e propanol) e uma outra de acetaldeído. A partir desses dados foi possível obter curvas (Figura D-9), com diferentes concentrações de metanol, etanol e acetaldeído com a área dos picos obtidos nos cromatogramas (Figuras D-1 e D-2) em função da concentração em mmols.L^{-1} de cada um deles. Além disso, foi construída uma curva para quantificar a formação de CO. Foram ajustadas retas, com bons coeficientes de ajuste (R^2) obtendo-se as equações de cada uma dessas curvas com seus respectivos coeficientes angulares e lineares.

Figura D-9: Curvas de calibração do metanol, etanol (a-b), acetaldeído (c), CO (d) e (e) propanol para a reação de hidrogenação do CO_2 .



A Tabela D-1 apresenta os coeficientes angulares e lineares de cada um dos produtos.

Tabela D-1: Coeficientes da equação $y=a.x+b$ para a calibração dos produtos obtidos na reação de hidrogenação de CO_2 .

Produtos		Parâmetros		
		a	b	R ²
Curva 1	Metanol	31561	-446,5	99,1
(Figura D-9a)	Etanol	50614	444,7	99,3
Curva 2	Metanol	32629	-27485	99,4
(Figura D-9b)	Etanol	63953	-6935,2	99,4
	Acetaldeído	27763	1500,1	99,5
(Figura D-9c)				
	CO	15,423	-	99,8
(Figura D-9d)				
	Propanol	14,6	434,76	99,54
(Figura D-9e)				

A partir da regressão linear da curva de calibração, a concentração de cada um dos produtos líquidos obtidos (álcoois e acetaldeído) foi calculada após a injeção dos produtos de cada reação e obtenção de suas respectivas áreas. A produtividade de cada álcool na reação foi calculada conforme é apresentado na equação a seguir.

$$\text{Produtividade } (\mu\text{mol/h} \cdot g_{\text{Cu}}) = \frac{C(\mu\text{mol/L}) \cdot V(\text{L})}{t(\text{h}) \cdot m_{\text{Cu}}(\text{g})} \quad (\text{D.1})$$

Onde a concentração (C) foi obtida a partir da curva de calibração externa de cada produto; o volume (V) foi o volume obtido ao final da reação; t é o tempo da reação e m_{Cu} é a massa de Cu teórica presente em cada catalisador. A seletividade e a conversão dos produtos obtidos foram calculadas conforme as equações apresentadas a seguir.

$$\text{Seletividade}_A (\%) = \frac{n_A(\text{mol})}{n_{\text{total}}(\text{mol})} \cdot 100 \quad (\text{D.2})$$

Onde a concentração (n_A) é relativo ao número de mols do produto e n_{total} é a soma do número de mols obtidos por todos os produtos.

$$\text{Conv}_A (\%) = \frac{F_{A0}(\text{mL/min}) - F_A(\text{mL/min})}{F_{A0}(\text{mL/min})} \cdot 100 \quad (\text{D.3})$$

Onde a vazão (F_{A0}) é relativo à vazão de reagente que entra e a vazão (F_A) é relativo à vazão de saída do reator.

APÊNDICE E

Para a realização de uma reação entre vapor d'água e CO₂ com razão molar H₂O/CO₂ = 1, 3 ou 5, o controle da temperatura da água presente no saturador foi indispensável para a obtenção da fração de vapor d'água necessária ao sistema com equilíbrio líquido-vapor. Por exemplo, para um sistema reacional com razão molar H₂O/CO₂ = 3, são necessários 3 moles de água (em fase vapor) e 1 mol de CO₂ (que posteriormente será borbulhado ao saturador e carreará a água em fase vapor até o reator), totalizando 4 moles. Logo, a fração de vapor da água será:

$$y_i = n_{\text{H}_2\text{O}}/n_{\text{total}} \quad (\text{E.1})$$

$$y_i = 3/4 \rightarrow y_i = 0,75$$

Partindo da equação combinada entre a Lei de Raoult e a Lei de Dalton foi possível determinar a pressão de vapor saturado da água como espécie pura um sistema com uma determinada fração molar de vapor y_i , nesse caso com valor de 0,75. Assim:

$$P_i = P_i^{\text{sat}} \cdot x_i \quad (\text{Lei de Raoult}) \quad (\text{E.2}) \quad P_i = P \cdot y_i \quad (\text{Lei de Dalton}) \quad (\text{E.3})$$

$$P_i^{\text{sat}} \cdot x_i = P \cdot y_i \quad (\text{E.4})$$

$$P_i^{\text{sat}} = P \cdot y_i / x_i \rightarrow P_i^{\text{sat}} = 101\text{kPa} \cdot 0,75 / 1 \rightarrow P_i^{\text{sat}} = 75,75 \text{ kPa}$$

Onde, P_i^{sat} é a pressão de vapor saturada do sistema em equilíbrio líquido-vapor; x_i e y_i são, respectivamente as frações molares de líquido e vapor da substância pura (água); P é a pressão da substância pura e P_i é a pressão total do sistema.

Partindo da equação de Antoine,

$$\ln P_i^{\text{sat}} = A - \frac{B}{T+C} \quad (\text{E.5})$$

Onde A, B e C são coeficientes empíricos dependentes da espécie pura i (água) e da faixa de temperatura (284-441 K ou 11-168 °C). Nesse caso, A = 18,3036; B = 3816,44 e C = -46,13 e , P_i^{sat} é dado em unidades de [mmHg] (REID; PRAUSNITZ; SHERWOOD, 1977).

$$\ln 568,1716 = 18,3036 - \frac{3816,44}{T + (-46,13)}$$

$$T = 365,2 \text{ K ou } 92,04 \text{ °C}$$