



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA



PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

ARNALDO AGOSTINHO SIMIONATO

RELAÇÃO ENTRE ESTRUTURA E ATIVIDADE CATALÍTICA DO
COBRE NA HIDROGENAÇÃO DO CO₂ PARA FORMAÇÃO DO
METANOL



Gestão:



SÃO CARLOS – SP

2026

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

ARNALDO AGOSTINHO SIMIONATO

**RELAÇÃO ENTRE ESTRUTURA E ATIVIDADE CATALÍTICA DO
COBRE NA HIDROGENAÇÃO DO CO₂ PARA FORMAÇÃO DO
METANOL**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de mestre em Engenharia Química.

Orientador:

Prof. Dr. João Batista Oliveira dos Santos

SÃO CARLOS – SP

2026

Folha de Aprovação

Defesa de Dissertação de Mestrado do candidato Arnaldo Agostinho Simionato, realizada em 22/04/2026.

Comissão Julgadora:

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

Profa. Dra. Regina de Fátima Peralta Muniz Moreira (UFSC)

Profa. Dra. Jéssica Ariane de Oliveira (UFSCar)

APOIO FINANCEIRO

Agradecemos o apoio financeiro do Programa de Formação de Recursos Humanos da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis - PRH-ANP, gerido pela Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), Brasil (Processos nº 2024/10494-5 e nº 2025/03311-4). Adicionalmente agradecemos a bolsa de mestrado (Processos nº 2024/11626-2 e nº 2025/18941-3) para o desenvolvimento do projeto no PRH-39/UFSCar. Ademais, somos gratos à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) (Código de Financiamento 001), ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) (processo nº. 407878/2022-0), à Financiadora de Estudos e Projetos (Finep) (Projeto nº 01.23.0662.00) e à FAPESP (Processos nº 2018/01258-5, 2019/11507-5, 2019/06436-1 e 2019/09219-1) pelos recursos cedidos para a realização desse trabalho.

AGRADECIMENTOS

Sem dúvida, mais difícil do que desenvolver este trabalho é conseguir agradecer de forma adequada e suficiente a todos que, de alguma maneira, contribuíram para sua realização. Palavras são apenas uma forma sutil de poder registrar os sentimentos, mas espero que em todos os dias de convívio com vocês eu tenha conseguido de alguma forma demonstrar minha gratidão. Peço desculpas àqueles que porventura não forem citados, mas prefiro materializar presencialmente meus agradecimentos por meio do bom humor e ao ser uma pessoa com quem podem contar e não será a ausência de algumas poucas letras que retratará o contrário.

Primeiramente, começo agradecendo à minha família: ao meu pai Agostinho, que infelizmente não está mais presente para ver minhas conquistas, mas foi aquele que me fez despertar o interesse na engenharia desde a infância; à minha mãe Roseli, por sempre me apoiar nos estudos e na busca de algo melhor, aos meus irmãos Anselmo e Ana Carolina, por terem sido minha companhia ao longo do meu crescimento e me apoiarem em todas as minhas decisões; ao meu cunhado Felipe por ter me ajudado nos momentos que precisei; à minha sobrinha Akemi por renovar as energias da família, e a todo restante da minha família pelo contínuo suporte.

Em seguida, agradeço ao professor João Batista por todas as orientações, os ensinamentos, as conversas e pela liberdade e confiança na condução das melhorias envolvidas nos equipamentos e experimentos. Com sua ajuda, sinto que me tornei um engenheiro e um pesquisador melhor.

Não posso deixar de exaltar também aqueles que me introduziram à vida acadêmica durante a iniciação científica: Dra. Aline, Profa. Janaina e Prof. Mansur (*in memoriam*) me deram a oportunidade de conhecer o meio acadêmico e são, em partes, razão pela qual escolhi seguir no mestrado.

Aos colegas de laboratório, um abraço imenso. À Mariana, por ter me ensinado pacientemente a usar a linha de alta pressão e ao João Lucas por ter sido meu companheiro de pesquisa por quase um ano e meio, sendo a pessoa com quem eu discutia sobre resultados e equipamentos no dia a dia, também contribuindo para que eu evoluísse como profissional. Além disso, Daiara, Gabriela, Renato, João Pedro e Victor, agradeço toda a companhia, boas risadas e aprendizado ao longo do tempo que passei com vocês. Aos colegas do Labcat, embora não tenhamos tanto contato,

foi sempre um prazer fazer parte das confraternizações e das discussões entre os grupos.

Ao pessoal da casa, em especial ao Christian e ao Henrique, agradeço os 10 anos que passamos juntos seguindo caminhos diferentes e parecidos ao mesmo tempo. Foram vários anos de companheirismo, xingamentos amistosos e aprendizados que seria impossível não os levar no meu coração para sempre. Acredito muito no potencial de vocês e os desejo todo o sucesso do mundo. À Ana e à Isadora (também companheira desde a graduação), minha gratidão por serem pessoas tão receptivas e dispostas a terem conversas sobre a vida. Sou grato pelos momentos de desabafo e conversas aleatórias.

Por fim, aos colegas do grupo “Almoção ou jantão” e do grupo do Kyatera (aos que costumava ter mais contato: Daniel, Karol, Marcus, Paulo, Wilhamis, Simon, João Pedro, Daniela, Alessandra, Fernando e Felipe), agradeço os momentos de descontração, de risadas e dos churrascos. Esta fase foi muito mais leve na companhia de vocês.

RESUMO

No contexto do compromisso assumido pelos países participantes do Acordo de Paris em reduzir a emissão de gases de efeito estufa, que visa limitar o aumento da temperatura global a um máximo de 1,5°C em relação às médias pré-industriais até a metade deste século, torna-se evidente a necessidade da mudança das matrizes energéticas atuais e do desenvolvimento de tecnologias eficazes para o uso do dióxido de carbono (CO₂). Nesse sentido, diversos processos e novos materiais tem sido estudados e a hidrogenação do CO₂ a metanol é uma das alternativas para mitigar os efeitos causados por esse gás na atmosfera e como uma forma de transformá-lo em substâncias de maior valor agregado. O metanol apresenta significativa importância na indústria química com mais de 90 milhões de toneladas produzidas em 2025 e com aplicações na indústria como solvente e como matéria-prima para produção de outras substâncias. Diversos catalisadores já foram investigados para sua síntese a partir da hidrogenação de CO₂ e aqueles que contém cobre são os que desempenham essa função de forma mais satisfatória, destacando-se por seu custo e rendimento. A relação entre estrutura e atividade catalítica é um tema de grande interesse e apresenta resultados controversos na literatura. Portanto, o objetivo deste trabalho foi estudar o efeito do tamanho da partícula de Cu na síntese do metanol. Assim, foram preparados catalisadores de Cu/Zr-SBA-15 pelo método de impregnação e eles foram caracterizados por medidas de difração de raios X, fisissorção de nitrogênio, redução à temperatura programada com H₂, decomposição de N₂O e espectroscopia de refletância difusa na região do infravermelho. As caracterizações mostraram que foi possível sintetizar catalisadores com diferentes tamanhos de partículas e que seus diâmetros estimados variaram entre 4,1 e 35,3 nm. Os resultados catalíticos revelaram que o comportamento exibido pela reação de hidrogenação do CO₂ para formação de metanol foi típico de uma reação classe π, embora a variação tenha sido pequena. A investigação das rotas reacionais e da dinâmica das espécies intermediárias, realizada pela técnica de ME-PSD-DRIFTS (Modulação-Excitação com Detecção Sensível à Fase aplicada à espectroscopia de refletância difusa no infravermelho por transformada de Fourier), sugere que a hidrogenação do metóxi ou a dessorção do metanol é lenta e é a etapa limitante da reação. Estudos adicionais de energia de ativação demonstraram que a energia de ativação envolvida na formação do metanol foi menor que 44 kJ/mol para todos os catalisadores. Dessa forma, a hipótese de que a dessorção do metanol limita a taxa de reação é a mais provável e poderia estar relacionada à interação dessa substância com os sítios oxofílicos do Zr.

Palavras-chaves: hidrogenação de CO₂; sensibilidade à estrutura; cobre, zircônio, ME-PSD-DRIFTS.

ABSTRACT

In the context of the commitments made under the Paris Agreement to reduce greenhouse gas emissions and limit the global temperature increase to 1.5 °C above pre-industrial levels by mid-century, there is a clear need to transition current energy systems and to develop effective technologies for carbon dioxide (CO₂) utilization. Among the strategies under investigation, the hydrogenation of CO₂ to methanol has attracted considerable attention, both as a means of mitigating atmospheric CO₂ and as a route to convert it into value-added chemicals. Methanol is a key commodity in the chemical industry, with global production exceeding 90 million tons in 2025. It is widely used as a solvent and as a feedstock for the synthesis of numerous chemical products. A variety of catalysts have been explored for methanol synthesis via CO₂ hydrogenation, with copper-based systems consistently showing the most promising performance, particularly in terms of cost-effectiveness and activity. However, the relationship between catalyst structure and activity remains a matter of ongoing debate. In this work, the effect of Cu particle size on methanol synthesis was investigated. Cu/Zr-SBA-15 catalysts were prepared by the impregnation method and characterized using X-ray diffraction, nitrogen physisorption, H₂ temperature-programmed reduction, N₂O decomposition and diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy (DRIFTS). These analyses confirmed the successful preparation of catalysts with a range of particle sizes, with estimated diameters between 4.1 and 35.3 nm. Catalytic testing showed that CO₂ hydrogenation to methanol follows behavior consistent with a class π reaction, although only minor variations were observed across the samples. Mechanistic insights obtained from ME-PSD-DRIFTS (Modulation-Excitation Phase Sensitive Detection Diffuse Reflectance Fourier Transform Spectroscopy) suggest that either the hydrogenation of methoxy species or the desorption of methanol is the slow step in the reaction. Apparent activation energy measurements indicated values below 44 kJ/mol for all catalysts in methanol formation. Taken together, these results suggest that methanol desorption is the rate-limiting step, possibly due to its interaction with oxophilic sites associated with zirconium.

Keywords: CO₂ hydrogenation; structure-sensitivity; copper; zirconium; ME-PSD-DRIFTS.

SUMÁRIO

1. Introdução.....	13
2. Revisão bibliográfica	17
2.1. O CO ₂	17
2.2. Hidrogenação do CO ₂	20
2.3. O Metanol.....	23
2.4. Hidrogenação do CO ₂ para metanol.....	25
2.4.1. Caminhos reacionais	25
2.4.2. Catalisadores	29
2.4.3. Dependência do tamanho de partícula	34
2.4.3.1. Efeito do tamanho de partícula de Cu na hidrogenação do CO ₂ para formação do metanol.....	40
3. Objetivos.....	46
4. Metodologia	47
4.1. Simulação do equilíbrio.....	47
4.2. Materiais sintetizados.....	47
4.2.1. Suporte Zr-SBA-15.....	47
4.2.2. Catalisadores suportados em Zr-SBA-15	48
4.2.3. Materiais de apoio para identificação de bandas na região do infravermelho	49
4.3. Avaliação catalítica	50
4.4. Caracterizações dos catalisadores	51
4.4.1. Difração de Raios X (DRX)	51
4.4.2. Fisissorção de Nitrogênio	52
4.4.3. Redução à Temperatura Programada (TPR-H ₂).....	53
4.4.4. Microscopia eletrônica de transmissão (MET).....	53
4.4.5. Decomposição de N ₂ O.....	53
4.4.6. Espectroscopia de refletância difusa na região do infravermelho (DRIFTS).....	55
4.4.6.1. Adsorção de CO.....	56
4.4.6.2. Adsorção de CO ₂	56
4.4.6.3. Adsorção de Ácido Fórmico (HCOOH)	57

4.4.6.4.	Adsorção de Metanol (CH ₃ OH)	58
4.4.6.5.	Modulação-Excitação (ME-PSD-DRIFTS).....	58
4.4.6.6.	Uso de inteligência artificial	60
5.	Resultados e discussão	62
5.1.	Equilíbrio termodinâmico	62
5.2.	Difração de Raios X (DRX)	65
5.3.	Fisissorção de Nitrogênio	71
5.4.	Redução à temperatura programada (TPR – H ₂)	74
5.5.	Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).....	77
5.6.	Decomposição de N ₂ O.....	81
5.7.	Adsorção de CO - DRIFTS	83
5.8.	Adsorção de Ácido Fórmico (HCOOH) - DRIFTS.....	85
5.9.	Adsorção de Metanol (CH ₃ OH) - DRIFTS.....	94
5.10.	Adsorção de CO ₂ - DRIFTS	98
5.11.	ME-PSD-DRIFTS	100
5.12.	Avaliação catalítica	119
6.	Conclusões.....	127
7.	Sugestões para trabalhos futuros	129
8.	Referências bibliográficas.....	130
	APÊNDICE.....	143

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - a) Emissões de CO ₂ e b) Emissões de CO ₂ per capita das principais fontes emissoras durante o período de 2000 a 2023.	18
Figura 2 - Histórico de emissões de CO ₂ equivalente por setor entre 1990 e 2022. .	19
Figura 3 - Possíveis caminhos reacionais da hidrogenação do CO ₂ para formação do metanol.	26
Figura 4 - Mecanismo proposto por Fisher e Bell (1997) para a síntese de metanol a partir da hidrogenação do CO ₂ em catalisadores baseados em Cu e Zr.	28
Figura 5 - Representação dos diferentes tipos de superfície que podem existir em uma	36
Figura 6 - Distribuição de átomos superficiais para partículas cuboctaédricas em função do diâmetro de partícula (NCM: Número de coordenação médio).	37
Figura 7 - Frequência de Turnover em função do diâmetro de partícula para cada uma das diferentes classes de sensibilidade à estrutura.	38
Figura 8 - Comportamento do TOF relativo à formação de metanol em função do tamanho de partícula para diferentes trabalhos na literatura. As linhas tracejadas foram colocadas de forma arbitrária de modo a facilitar a visualização da tendência dos dados.....	45
Figura 9 – Espectrômetro de infravermelho utilizado nos experimentos. Em destaque (vermelho): arranjo experimental para injeção de compostos voláteis com uso de seringa.	57
Figura 10 - Representação ilustrativa das posições da Válvula VICI durante o experimento de modulação-excitação: a) posição correspondente à ligação do caminho do reagente CO ₂ ao domo do sistema de infravermelho e b) posição correspondente à ligação do caminho do gás inerte Ar ao domo do sistema de infravermelho.....	60
Figura 11 - Constantes de equilíbrio das reações de hidrogenação de CO e CO ₂ e RWGS em função da temperatura.	62
Figura 12 - Conversão de CO ₂ (X _{CO2}) no equilíbrio em função da temperatura e pressão do sistema (Razão H ₂ /CO ₂ = 3).	63
Figura 13 - Seletividades a: a) metanol (S _{CH₃OH}) e b) CO (S _{CO}) em função da temperatura e pressão do sistema (Razão H ₂ /CO ₂ = 3).....	64
Figura 14 - Difrátogramas de Raios X normalizados dos catalisadores calcinados. .	66
Figura 15 - Difrátogramas de Raios X normalizados dos catalisadores reduzidos....	68
Figura 16 - Difrátogramas de Raios X normalizados dos catalisadores pós-reação.	69

Figura 17 - Isotermas de fisissorção de N ₂ para o suporte Zr-SBA-15 e para os catalisadores com variação da carga de cobre.	72
Figura 18 - Distribuição de poros obtidos pelo método de BJH para o suporte Zr-SBA-15 e para os catalisadores com variação da carga de cobre.	73
Figura 19 - Perfis de redução à temperatura programada com H ₂ dos catalisadores com cargas de cobre distintas.	75
Figura 20 - Perfis de redução à temperatura programada com H ₂ dos catalisadores com 10% de teor de cobre.	76
Figura 21 - Microscopia eletrônica de transmissão no modo varredura (STEM-EDS) realizada para o catalisador 30Cu. Para a partícula e região com ampliação de 489000 vezes: a) campo escuro anular de alto ângulo (HAADF, do inglês High-Angle Annular Dark Field); b) a d) mapeamento dos elementos Cu/Zr, Cu e Zr, respectivamente. Para a partícula distinta e com ampliação de 691000 vezes: e) HAADF; f) a h) mapeamento dos elementos Cu/Zr, Cu e Zr, respectivamente.	78
Figura 22 - Micrografias (HRTEM) no modo de campo escuro para os catalisadores: a) 10Cu, b) 20Cu e c) 30Cu.	80
Figura 23 - Distribuição de tamanho de partículas de cobre obtida pelas imagens de HRTEM (Dark Field) para os materiais 10Cu, 20Cu e 30Cu.	81
Figura 24 - Resultados experimentais de dispersão de cobre em função da raiz quadrada do tempo de passivação com N ₂ O.	82
Figura 25 - Espectros no infravermelho por reflectância difusa (DRIFTS) após 20 min de dessorção de CO à temperatura ambiente dos catalisadores reduzidos: a) 5Cu; b) 10Cu; c) 20Cu e d) 30Cu. Deconvolução gaussiana com larguras a meia altura (FWHM) fixadas em 15,8 cm ⁻¹ para a banda centrada em 2143-2142 cm ⁻¹ e 26,2 cm ⁻¹ para a banda em 2112-2106 cm ⁻¹	84
Figura 26 - Espectros de infravermelho do suporte ZrO ₂ ("a" e "b") e do catalisador 10Cu/ZrO ₂ ("c" e "d") na adsorção de ácido fórmico a 30 °C e a posterior elevação de temperatura de 30 a 250 °C na região entre 3000 e 2800 cm ⁻¹ ("a" e "c") e entre 1800 e 1200 cm ⁻¹ ("b" e "d"). Os números de onda indicados nas figuras se referem às posições das bandas em 250 °C.	87
Figura 27 - Espectros de infravermelho do suporte SBA-15 ("a" e "b") e do catalisador 10Cu/SBA-15 ("c" e "d") na adsorção de ácido fórmico a 30 °C e a posterior elevação de temperatura de 30 a 250 °C na região entre 3000 e 2800 cm ⁻¹ ("a" e "c") e entre 1800 e 1200 cm ⁻¹ ("b" e "d"). Os números de onda indicados nas figuras se referem às posições das bandas em 250 °C.	88
Figura 28 - Espectros de infravermelho do suporte Zr-SBA-15 ("a" e "b") e dos catalisadores 5Cu ("c" e "d") e 30Cu ("e" e "f") na adsorção de ácido fórmico a 30 °C e a posterior elevação de temperatura de 30 a 250 °C na região entre 3000 e 2800	

cm ⁻¹ (“a”, “c” e “e”) e entre 1800 e 1200 cm ⁻¹ (“b”, “d” e “f”). Os números de onda indicados nas figuras se referem às posições das bandas em 250 °C.	90
Figura 29 - Espectros de infravermelho do suporte ZrO ₂ (“a”) e do catalisador 10Cu/ZrO ₂ (“b”) na adsorção de ácido fórmico a 30 °C e a posterior elevação de temperatura de 30 a 250 °C na região entre 4000 e 3500 cm ⁻¹ . Os números de onda indicados nas figuras se referem às posições das bandas em 250 °C.	92
Figura 30 - Espectros de infravermelho do suporte SBA-15 (“a”) e do catalisador 10Cu/SBA-15 (“b”) na adsorção de ácido fórmico a 30 °C e a posterior elevação de temperatura de 30 a 250 °C na região entre 4000 e 3500 cm ⁻¹ . Os números de onda indicados nas figuras se referem às posições das bandas em 250 °C.	92
Figura 31 - Espectros de infravermelho do suporte Zr-SBA-15 (“a”) e dos catalisadores 5Cu (“b”) e 30Cu (“c”) na adsorção de ácido fórmico a 30 °C e a posterior elevação de temperatura de 30 a 250 °C na região entre 4000 e 3500 cm ⁻¹ . Os números de onda indicados nas figuras se referem às posições das bandas em 250 °C.	93
Figura 32 - Espectros de infravermelho na região entre 1320 e 1000 cm ⁻¹ dos materiais ZrO ₂ , 10Cu/ZrO ₂ , SBA-15, 10Cu/SBA-15, Zr-SBA-15, 5Cu e 30Cu na temperatura de 250 °C após adsorção de metanol a 30 °C.	95
Figura 33 - Espectros de infravermelho na região entre 3000 e 2800 cm ⁻¹ dos materiais ZrO ₂ , 10Cu/ZrO ₂ , SBA-15, 10Cu/SBA-15, Zr-SBA-15, 5Cu e 30Cu na temperatura de 250 °C após adsorção de metanol a 30 °C.	97
Figura 34 - Espectros de infravermelho na região entre 1800 e 1200 cm ⁻¹ dos materiais a) 5Cu e b) 30Cu durante a dessorção de CO ₂ sob aquecimento.	98
Figura 35 - Espectros de infravermelho na região entre 1800 e 1200 cm ⁻¹ do catalisador 5Cu durante: a) hidrogenação dos carbonatos a 250 °C e b) exposição do catalisador à um fluxo de gás inerte após a hidrogenação dos carbonatos a 250 °C.	99
Figura 36 - Espectros de infravermelho do estado estacionário (a) e modulados (b) na região entre 3100 e 2800 cm ⁻¹ do catalisador 5Cu na reação de hidrogenação do CO ₂ a 250 °C e a pressão ambiente.	101
Figura 37 - Espectros de infravermelho do estado estacionário (a) e modulados (b) na região entre 3100 e 2800 cm ⁻¹ do catalisador 30Cu na reação de hidrogenação do CO ₂ a 250 °C e a pressão ambiente.	102
Figura 38 - Espectros de infravermelho do estado estacionário (a) e modulados (b) na região entre 1700 e 1250 cm ⁻¹ do catalisador 5Cu na reação de hidrogenação do CO ₂ a 250 °C e a pressão ambiente.	103
Figura 39 - Espectros de infravermelho do estado estacionário (a) e modulados (b) na região entre 1700 e 1250 cm ⁻¹ do catalisador 30Cu na reação de hidrogenação do CO ₂ a 250 °C e a pressão ambiente.	104

Figura 40 - Espectros de infravermelho do estado estacionário (a) e modulados (b) na região entre 1300 e 1000 cm^{-1} do catalisador 5Cu na reação de hidrogenação do CO_2 a 250 °C e a pressão ambiente.	105
Figura 41 - Espectros de infravermelho do estado estacionário (a) e modulados (b) na região entre 1300 e 1000 cm^{-1} do catalisador 30Cu na reação de hidrogenação do CO_2 a 250 °C e a pressão ambiente.	106
Figura 42 - Espectros de infravermelho do estado estacionário (a) e modulados (b) na região entre 2200 e 2000 cm^{-1} do catalisador 5Cu na reação de hidrogenação do CO_2 a 250 °C e a pressão ambiente.	107
Figura 43 - Espectros de infravermelho do estado estacionário (a) e modulados (b) na região entre 2200 e 2000 cm^{-1} do catalisador 30Cu na reação de hidrogenação do CO_2 a 250 °C e a pressão ambiente.	108
Figura 44 - Espectros de infravermelho do estado estacionário (a) e modulados (b) na região entre 4000 e 3500 cm^{-1} do catalisador 5Cu na reação de hidrogenação do CO_2 a 250 °C e a pressão ambiente.	109
Figura 45 - Espectros de infravermelho do estado estacionário (a) e modulados (b) na região entre 4000 e 3500 cm^{-1} do catalisador 30Cu na reação de hidrogenação do CO_2 a 250 °C e a pressão ambiente.	110
Figura 46 - Espectros de infravermelho modulados na região entre 3100 e 2800 cm^{-1} do catalisador 30Cu na reação de hidrogenação do CO_2 a pressão ambiente em três diferentes temperaturas: a) 180 °C; b) 250 °C, e c) 300 °C.	111
Figura 47 - Espectros de infravermelho modulados na região entre 1700 e 1250 cm^{-1} do catalisador 30Cu na reação de hidrogenação do CO_2 a pressão ambiente em três diferentes temperaturas: a) 180 °C; b) 250 °C, e c) 300 °C.	113
Figura 48 - Espectros de infravermelho modulados na região de 1300 e 1000 cm^{-1} do catalisador 30Cu na reação de hidrogenação do CO_2 a pressão ambiente em três diferentes temperaturas: a) 180 °C; b) 250 °C, e c) 300 °C.	114
Figura 49 - Espectros de infravermelho modulados na região entre 2200 e 2000 cm^{-1} do catalisador 30Cu na reação de hidrogenação do CO_2 a pressão ambiente em três diferentes temperaturas: a) 180 °C; b) 250 °C, e c) 300 °C.	115
Figura 50 - Espectros de infravermelho modulados na região entre 4000 e 3500 cm^{-1} do catalisador 30Cu na reação de hidrogenação do CO_2 a pressão ambiente em três diferentes temperaturas: a) 180 °C; b) 250 °C, e c) 300 °C.	116
Figura 51 - Mecanismo proposto da hidrogenação do CO_2 a metanol para os catalisadores desenvolvidos neste trabalho.	118
Figura 52 - Conversão de CO_2 , seletividades a metanol, CO e DME e produtividade de metanol (STY) dos catalisadores sintetizados. Condições reacionais: T = 250 °C; P = 30 bar e GHSV = 9600 $\text{mL.g}_{\text{cat}}^{-1}.\text{h}^{-1}$	119
Figura 53 - Produtividade espaço-tempo em função da área metálica de cobre.....	121

Figura 54 - Gráficos de Arrhenius relativos à formação de a) CO e b) CH ₃ OH dos materiais 5Cu, 10Cu, 20Cu e 30Cu no intervalo de temperaturas de 200 a 275 °C.	121
Figura 55 - Gráficos de Arrhenius relativos à formação de a) CO e b) CH ₃ OH para o material 20Cu reutilizado no intervalo de temperaturas de 200 a 300 °C.	123
Figura 56 - Frequência de Turnover em função do tamanho de partícula para os catalisadores sintetizados.	125

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Nomenclatura dos materiais.....	49
Tabela 2 - Comparação entre as quantidades de reagentes utilizados em cada síntese e das temperaturas de tratamento hidrotérmico dos suportes Zr-SBA-15, SBA-15 e ZrO ₂	50
Tabela 3 - Diâmetros de cristalito estimados pela equação de Scherrer para as principais espécies de cobre dos catalisadores.	70
Tabela 4 - Propriedades texturais do suporte Zr-SBA-15 e dos catalisadores com variação da carga de cobre.	74
Tabela 5 - Dispersão, diâmetro de partícula e área metálica específica de cobre dos catalisadores obtidos pela decomposição de N ₂ O.	83
Tabela 6 - Razões entre intensidades das bandas do infravermelho da dessorção de CO a 25°C.	85
Tabela 7 - Comparação das atribuições do formiato e do ácido fórmico entre este trabalho e outros trabalhos da literatura.	91
Tabela 8 - Comparação das atribuições das hidroxilas entre este trabalho e a literatura.	93
Tabela 9 - Comparação das atribuições do metóxi entre este trabalho e outros trabalhos da literatura.....	97
Tabela 10 - Comparação das atribuições dos carbonatos e bicarbonatos entre este trabalho e o de Fisher e Bell (1997).	100
Tabela 11 - Energias de ativação aparente para formação de CH ₃ OH e CO dos catalisadores 5Cu, 10Cu, 20Cu e 30Cu.	122

1. Introdução

Com a intensificação das atividades antropogênicas associadas ao uso de combustíveis fósseis nas últimas décadas, a emissão dos gases do efeito estufa tem crescido de forma preocupante. As mudanças climáticas ocasionadas por esse aumento têm como resultado a elevação dos níveis dos mares, a redução da produtividade agropecuária, a degradação da biodiversidade e diversos outros problemas (Bhatti et al., 2024).

O dióxido de carbono (CO₂) é o principal gás do efeito estufa e sua emissão teve um acréscimo de 1,1% em 2023, alcançando 37,4 bilhões de toneladas emitidas à atmosfera no ano em questão (IEA, 2024). Dessa forma, tecnologias relacionadas à mitigação das emissões de CO₂, descarbonização da atmosfera e valorização desse gás tem ganhado relevância recentemente, tendo em vista a sua abundância, o impacto ambiental positivo em sua devida utilização e a possibilidade de torná-lo uma matéria-prima rentável para produção de combustíveis, polímeros, fertilizantes e outros materiais (Damiani et al., 2011).

As principais estratégias atualmente empregadas para reduzir as emissões de CO₂ à atmosfera envolvem sua captura e armazenamento. Entretanto, essas tecnologias demandam processos e equipamentos de elevado custo, além de apresentarem desafios significativos, especialmente relacionados à estocagem do gás. Nesse contexto, a captura e o subsequente aproveitamento do CO₂ surgem como alternativas promissoras para o manejo desse composto (Tedeeva et al., 2024). Destaca-se que, em países com produção de etanol por via fermentativa, como o Brasil, o CO₂ proveniente das dornas de fermentação pode ser obtido em grandes quantidades e com alta pureza (Xu et al., 2010), configurando uma importante oportunidade para a integração entre processos geradores e consumidores de gás carbônico.

Nesse sentido, um dos possíveis produtos que podem ser gerados a partir do CO₂ é o metanol, cuja produção industrial é atualmente baseada no uso do gás de síntese produzido a partir da reforma a vapor do metano ou pela gaseificação do carvão mineral, ambos processos em que há o predomínio do uso de fontes fósseis e elevada emissão de CO₂ (Pirola et al., 2018). O metanol é um álcool amplamente utilizado como matéria-prima na síntese de diversas substâncias orgânicas, além de

atuar como solvente e combustível. Em função de sua ampla aplicação industrial, a produção mundial desse composto ultrapassou 90 milhões de toneladas em 2025 (Methanol Institute, 2026). No Brasil, entretanto, a produção nacional foi interrompida em 2016 devido aos elevados custos de fabricação no país (Reuters, 2016), tornando o mercado brasileiro altamente dependente da importação de metanol (Brasil, 2025).

Dentre as formas de conversão do CO₂ em metanol, a reação de hidrogenação direta do CO₂ tem sido objeto de diversos estudos (Sancho-Sanz et al., 2023; Ye et al., 2019; Wang et al., 2011). Quando associada ao fornecimento de hidrogênio proveniente de fontes renováveis, essa reação apresenta um significativo potencial para a descarbonização da atmosfera e para a agregação de valor ao CO₂ de forma menos prejudicial ao ambiente (Wang et al., 2023).

Vários catalisadores já foram investigados para a síntese de metanol a partir da hidrogenação de CO₂ e aqueles a base de paládio ou cobre são os que exibem os melhores resultados perante essa reação, entretanto, o baixo custo dos catalisadores de cobre é um fator decisivo que o coloca como um dos protagonistas nos estudos da reação de hidrogenação de CO₂ a metanol. Nota-se, contudo, que a atuação do cobre isolado, seja em sua forma reduzida ou em uma de suas formas oxidadas, é pouco pronunciada e há a necessidade de associá-lo a outros tipos de metais, óxidos ou outros materiais para que sua funcionalidade seja adequada para a formação de metanol (Tursunov et al., 2017).

Os catalisadores usados na hidrogenação do CO₂ são constituídos por metal (Cu e Pd, por exemplo) e óxidos de metais como suportes, tais como Al₂O₃, SiO₂, TiO₂ e ZrO₂. Outros tipos de suportes, como aqueles à base de carbono, isto é, nanotubos, nanofibras e grafenos, também se mostram como possíveis alternativas para a substituição ou combinação com os suportes convencionais. Tipicamente, a performance desses catalisadores pode ser aprimorada com a adição de vários dopantes, como o gálio, boro, cério e vanádio (Furimsky, 2020).

Além disso, há um extenso número de trabalhos que apontam a sinergia do cobre com o zinco e, em estudos recentes, a zircônia tem se destacado em sua relação com o Cu, apresentando catalisadores com elevadas atividades catalíticas e altas seletividades. O óxido de zircônio (ZrO₂) serve como promotor para a reação de hidrogenação do CO₂ devido a suas propriedades versáteis e sua baixa característica hidrofílica que permite a dessorção da água produzida nas reações. Ademais, o ZrO₂,

(zircônia) interage com diversos metais e óxidos, sendo capaz de adsorver e ativar o CO₂, além de poder auxiliar na dissociação e no spillover do hidrogênio em metais próximos (Li & Chen, 2019). Os efeitos sinérgicos induzidos pela zircônia são condicionados principalmente pela dispersão dos metais, pela basicidade da superfície e pelas interações com outros componentes, como co-suportes e promotores (Li & Chen, 2019).

Por sua vez, a sílica mesoporosa tem atraído muito interesse devido à sua elevada área específica, que promove a dispersão do metal ativo, aos poros de dimensões grandes comparados a outros suportes, morfologia controlável e a habilidade de incorporar átomos de metais em sua estrutura. Isso a coloca como um suporte promissor para uma grande variedade de catalisadores. Uma das formas de sílica mesoporosa é a SBA-15, a qual possui uma ampla aplicabilidade na catálise heterogênea devido à sua alta estabilidade térmica e mecânica promovida por sua estrutura. A incorporação de heteroátomos na matriz da SBA-15 é capaz de alterar as propriedades ácido-base e incrementar de forma significativa as capacidades de adsorção de CO₂ desse material, o que a coloca em uma posição adequada à sua utilização em reações de hidrogenação de CO₂ (Kuwahara et al., 2012).

Um outro ponto além da composição dos catalisadores e que também é essencial para o comportamento dos catalisadores está relacionado ao tamanho e geometria das partículas, especialmente a do metal ativo. Em relação aos efeitos geométricos, diferentes faces cristalinas do metal podem predominar a depender do tamanho de partículas e um ponto amplamente aceito é que sítios subcoordenados como bordas, vértices e vacâncias podem possuir capacidade catalítica superior a outros sítios e isso é devido a uma densidade eletrônica localizada. Assim, os efeitos eletrônicos e a geometria estão correlacionados e são relevantes na interação entre os reagentes e a superfície do material (Vogt, 2022).

Nesse contexto, um dos tópicos relevantes da catálise está relacionado à sensibilidade da reação à estrutura do catalisador. Basicamente, há uma divisão em três classes: a classe sigma, que é caracterizada pelo decréscimo da atividade catalítica em função do tamanho de partícula; a classe pi, que é descrita pelo incremento da atividade catalítica com o aumento do tamanho da partícula, e a classe de materiais insensíveis à estrutura, que não sofrem mudanças significativas em sua atividade em função da estrutura do catalisador. De tal maneira, as estruturas dos

componentes do catalisador podem se relacionar com seu comportamento durante a reação e devem ser avaliadas para o melhor entendimento do material (Vogt, 2022).

Sendo assim, o estudo de catalisadores aplicados à hidrogenação de CO₂ para compreensão de suas características, sendo elas a atividade catalítica, a seletividade à formação de metanol, a estabilidade e a estrutura desse material, é justificado para o amadurecimento desta tecnologia, a fim de se alcançar catalisadores altamente eficientes e de baixo custo para a viabilização de seu uso em grande escala e atenuação dos efeitos causados pelo efeito estufa, ao utilizar como matéria-prima o principal causador desse fenômeno.

Dessa forma, haja vista que há uma divergência na literatura a respeito da influência do tamanho das partículas de cobre na reação de hidrogenação do CO₂ para formação do metanol (Barberis et al., 2022; Karelavic & Ruiz, 2015; Natesakhawat et al., 2012; Tedeeva et al., 2024), este trabalho tem como objetivo estudar esse efeito em catalisadores de cobre suportados em Zr-SBA-15 por meio do uso de diversas técnicas como difração de raios X, fisissorção de nitrogênio, redução à temperatura programada com H₂ (TPR-H₂), decomposição de N₂O e espectroscopia de refletância difusa na região do infravermelho (DRIFTS), incluindo estudos *operando*, com o intuito de compreender e propor uma relação entre as características e propriedades observadas e o comportamento da reação em função do tamanho das partículas de cobre.

2. Revisão bibliográfica

2.1. O CO₂

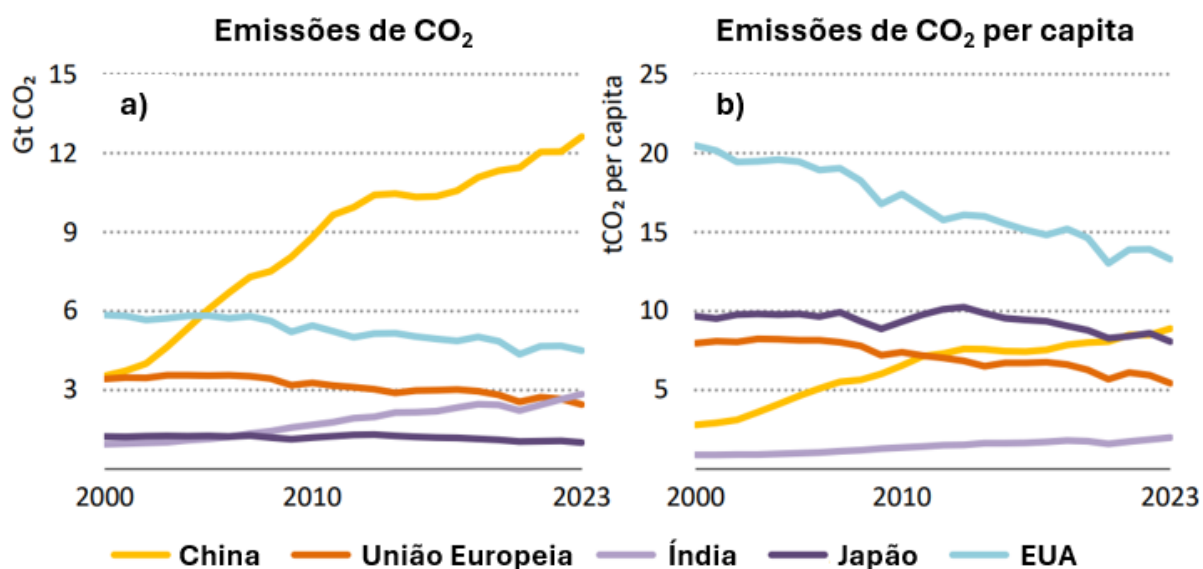
O dióxido de carbono (CO₂) é um gás incolor, inodoro e naturalmente presente na atmosfera terrestre. Sua existência é essencial à vida na Terra por desempenhar um papel fundamental no equilíbrio térmico do planeta por meio do efeito estufa e por participar do ciclo de carbono, no qual é consumido durante a fotossíntese e gerado durante a respiração por organismos aeróbicos e na decomposição por organismos decompositores (Devasahavam, 2019). Apesar de sua notável importância, a intensificação das atividades antropogênicas, em especial a partir da revolução industrial, tem provocado um incremento significativo na concentração atmosférica de CO₂ e se tornado um problema, uma vez que esse aumento é um dos principais responsáveis do aquecimento global e das mudanças climáticas (Friedlingstein, 2015).

Historicamente, a concentração de CO₂ na atmosfera manteve-se relativamente estável até o século XVIII, quando a revolução industrial impulsionou a queima de combustíveis fósseis em larga escala. Estima-se que, no período pré-industrial, a concentração de CO₂ era de aproximadamente 278 partes por milhão (ppm). Em 2024, esse valor ultrapassou 422 ppm, representando um aumento de cerca de 52% em relação aos níveis pré-industriais (Friedlingstein & Hausfather, 2024). Esse crescimento esteve associado principalmente à queima de carvão mineral, petróleo e gás natural para geração de energia, transporte e processos industriais, bem como o uso agressivo da terra, como o desmatamento por meio de queimadas (Energy Institute, 2024).

As emissões globais de CO₂ provenientes da queima de combustíveis fósseis e da indústria atingiram 36,8 gigatoneladas em 2022, representando um aumento de 0,9% em relação ao ano anterior. Esse valor estabeleceu um novo recorde histórico, impulsionado principalmente pelo aumento da demanda energética e pela retomada das atividades econômicas pós-pandemia (IEA, 2023). Em 2024, as emissões continuaram a crescer, alcançando 37,8 GtCO₂, um aumento de 0,8% em relação a 2023. Esse crescimento é atribuído, em grande parte, ao aumento das emissões na China e na Índia, devido ao uso extensivo de carvão, como observado na Figura 1a. Ainda, ressalta-se pela Figura 1b a grande contribuição dos Estados Unidos (EUA) na

taxa de emissões per capita. Apesar da tendência de queda, esse indicador é cerca de 40% maior do que o da China e aproximadamente sete vezes maior do que a Índia. Isso pode ser atribuído à sua elevada utilização de energia, ao uso intensivo de veículos particulares, ao alto padrão de vida e consumo, à grande produção industrial e à dependência de fontes fósseis nos EUA (IEA, 2024).

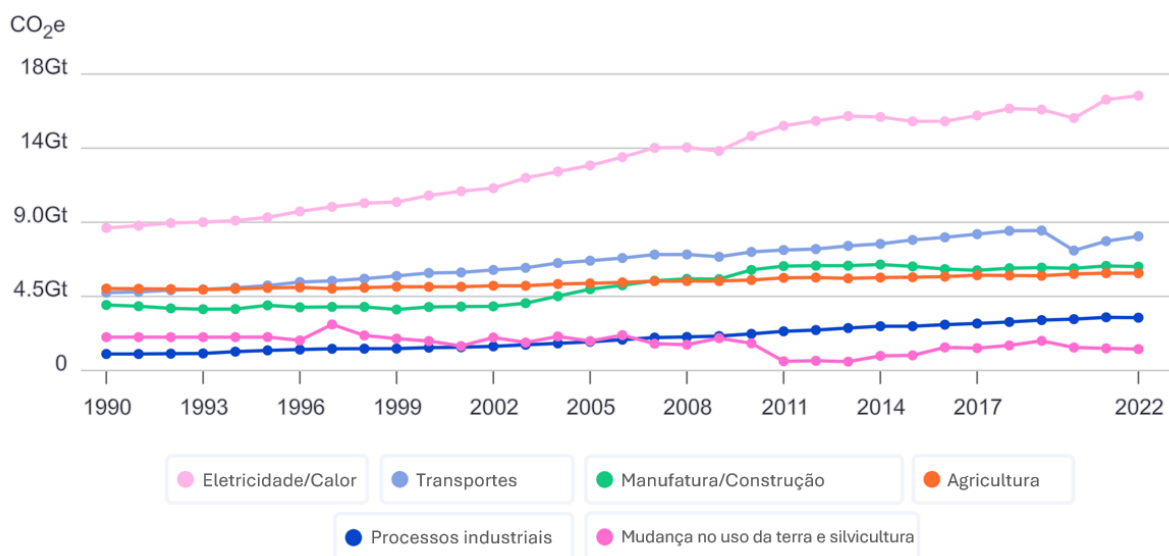
Figura 1 - a) Emissões de CO₂ e b) Emissões de CO₂ per capita das principais fontes emissoras durante o período de 2000 a 2023.



Fonte: Adaptado de IEA, 2024.

Atualmente, as principais fontes emissoras de dióxido de carbono de origem antrópica são a geração de energia a partir de combustíveis fósseis, em que o carvão mineral é o maior contribuinte, seguido pelo gás natural e pelo petróleo, pelos setores de transporte terrestre, aéreo e marítimo, e pelas atividades industriais. Juntas, essas fontes correspondem a aproximadamente 86% do total das emissões antropogênicas de CO₂ (IEA, 2024). O histórico da distribuição das emissões de CO₂ equivalente por setor entre 1990 e 2022 está representada na Figura 2 e exemplifica os principais setores emissores dos gases causadores do efeito estufa. A unidade de medida “CO₂ equivalente” serve como forma de padronizar o impacto de diferentes gases causadores do efeito estufa, como o metano (CH₄) e óxido nitroso (N₂O), transformando-os em uma quantidade equivalente de CO₂ que causaria o mesmo efeito considerando suas capacidades de retenção de calor.

Figura 2 - Histórico de emissões de CO₂ equivalente por setor entre 1990 e 2022.



Fonte: Adaptado de Climate Watch (2025).

A intensificação do efeito estufa causada pelo excesso de CO₂ e outros gases de efeito estufa tem como principal consequência o aquecimento global, cujos impactos são amplos e potencialmente irreversíveis. Desde o final do século XIX, a temperatura média global aumentou aproximadamente 1,2°C até o ano de 2021. As projeções do Painel Intergovernamental sobre Mudanças Climáticas (IPCC) indicam que, sem ações adicionais para mitigar as emissões, o aquecimento pode ultrapassar 2°C até o final do século XXI, com efeitos mais graves a partir de 1,5°C (IPCC, 2021).

Dentre as implicações do aquecimento global está a aceleração do derretimento de geleiras e calotas polares, especialmente na Groenlândia e na Antártica, que contribui para o aumento do nível do mar, o qual já se elevou cerca de 21 cm entre 1880 e 2009 (Church & White, 2011; NASA, 2025). Esse fenômeno ameaça áreas costeiras, colocando milhões de pessoas em risco de deslocamento. Além disso, a elevação da temperatura média global está intimamente associada ao aumento da frequência e intensidade de eventos climáticos extremos, como ondas de calor, secas prolongadas, incêndios florestais, enchentes e tempestades severas. Esses eventos têm impactos econômicos, sociais e ambientais consideráveis, além de agravar a insegurança alimentar e hídrica em diversas regiões do mundo (IPCC, 2021). Um outro ponto relevante está na absorção de CO₂ pelos oceanos, em que há a formação do ácido carbônico que causa a redução do pH da água. Esse processo, conhecido como acidificação dos oceanos, afeta a biodiversidade marinha,

especialmente organismos calcificantes como corais, moluscos e certos plânctons que são fundamentais para a cadeia alimentar marinha (IPCC, 2019). Ademais, a elevação das temperaturas e a piora da qualidade do ar relacionada ao CO₂ e outros poluentes contribuem para o aumento de doenças respiratórias e cardiovasculares. Ainda, o aumento da temperatura favorece a proliferação de vetores de doenças como dengue e zika (AdaptaBrasil & Fiocruz, 2023).

No sentido de atenuar a problemática acerca do aumento da concentração de CO₂ na atmosfera, algumas organizações e acordos entre países foram firmados. O Protocolo de Quioto é um tratado internacional que estabeleceu metas obrigatórias de redução de emissões de gases de efeito estufa para países desenvolvidos. No primeiro período de compromisso, que foi estipulado entre 2008 e 2012, os países signatários deveriam reduzir suas emissões em 5,2% em relação aos níveis de 1990. No segundo período, compreendido entre os anos de 2013 e 2020, a meta definida foi a redução de 18% das emissões abaixo dos níveis observados em 1990 (Brasil, 2010). Por sua vez, o acordo de Paris, adotado por 195 países em 2015, tem como objetivo principal limitar o aumento da temperatura média global a menos de 2°C acima dos níveis pré-industriais, com esforços para limitar essa elevação da temperatura até 1,5°C. O acordo estabelece que cada país apresente suas Contribuições Nacionalmente Determinadas, que são metas voluntárias de redução de emissões (Brasil, 2015).

De forma sucinta, o aumento contínuo das emissões de CO₂ representa um desafio significativo para a mitigação das mudanças climáticas. Apesar dos esforços internacionais, as emissões globais continuam a crescer, destacando a necessidade de ações mais ambiciosas e eficazes. Nesse sentido, a transição para fontes de energia renovável, a implementação de políticas de precificação de carbono e o desenvolvimento de tecnologias de captura e armazenamento de carbono se mostram estratégicas para alcançar as metas climáticas estabelecidas.

2.2. Hidrogenação do CO₂

A hidrogenação do CO₂ consiste na reação entre o CO₂ e o H₂, em que os produtos gerados são compostos químicos de maior valor agregado, como metano, metanol, monóxido de carbono, éteres, hidrocarbonetos e alcóois mais complexos, entre outras diversas substâncias (Jiang et al., 2020). Quando associada à produção

de hidrogênio verde obtido a partir da eletrólise da água utilizando energias renováveis, a hidrogenação do CO₂ representa uma abordagem tecnológica promissora no contexto de economia circular haja vista o emprego do CO₂ como matéria-prima e sua versatilidade quanto aos possíveis produtos formados. Portanto, a importância dessa tecnologia se dá no sentido de ser uma ferramenta estratégica para reduzir a dependência de fontes fósseis e diminuir o impacto ambiental da indústria química (Olah et al., 2011).

Como citado anteriormente, o processo de hidrogenação do CO₂ pode gerar diversos produtos. A seletividade de cada um deles depende de parâmetros como temperatura, pressão, proporção entre H₂ e CO₂, tempo de residência e natureza do catalisador (Ye et al. 2019). O metano, que é o principal componente do gás natural, pode ser obtido por meio da reação de Sabatier, que é uma das possíveis reações de hidrogenação do CO₂. Essa reação é fortemente exotérmica e ocorre preferencialmente em pressões elevadas e temperaturas moderadas, tipicamente utilizando catalisadores à base de níquel (Ni) (Furimsky et al., 2020). Por sua vez, o monóxido de carbono (CO), que junto ao H₂ é componente do gás de síntese, pode ser gerado pela reação reversa de deslocamento gás-água (RWGS), a qual é favorecida por temperaturas elevadas em decorrência de sua característica endotérmica, sendo que duas de suas principais aplicações são a sua utilização como insumo para a reação de Fischer-Tropsch e para a síntese do metanol (Kaiser et al., 2013; Furimsky, 2020). Um dos outros produtos alvos da hidrogenação do CO₂ é o metanol, que possui amplo uso como solvente, serve como matéria-prima química para diversos outros compostos e pode ser utilizado como um combustível alternativo. A produção de metanol a partir do CO₂ ocorre geralmente com catalisadores à base de Cu/ZnO/Al₂O₃ em condições de alta pressão e temperatura moderada (Ren et al., 2022). No caso dos hidrocarbonetos e álcoois superiores, a hidrogenação do CO₂ requer o emprego de catalisadores mais complexos, tais quais zeólitas modificadas ou sistemas bifuncionais, e nesses sistemas é possível produzir compostos C₂₊, como etanol, propanol e hidrocarbonetos líquidos, que são relevantes para o setor de combustíveis e química fina (Estevez et al., 2022).

A implementação em larga escala da hidrogenação do CO₂ traz uma série de benefícios em diversas vertentes. Ambientalmente, a tecnologia permite a valorização do CO₂ ao consumir o gás carbônico que seria emitido e contribui para as metas

climáticas internacionais, como o Acordo de Paris. Quando combinada com hidrogênio verde, ela viabiliza cadeias produtivas de baixo carbono e favorece a descarbonização de setores intensivos em emissões (Sollai et al., 2023). Em relação à economia, a produção de compostos de maior valor agregado como metanol e outros hidrocarbonetos pode criar cadeias de valor e oportunidades de mercado antes inexistentes, especialmente em países com abundância de fontes renováveis. Além disso, a reciclagem de CO₂ também pode reduzir custos de produção na indústria química (Jarvis; Samsatli, 2018). No âmbito tecnológico e energético, a hidrogenação permite o armazenamento químico da energia excedente gerada por fontes intermitentes, como solar e eólica, na forma de substâncias químicas estáveis que podem liberar essa energia posteriormente por meio de reações adequadas (Sollai et al., 2023). Além disso, a hidrogenação do CO₂ pode tecer um papel geopolítico no sentido de promover a independência de combustíveis fósseis e reduzir a vulnerabilidade de países importadores de petróleo e gás natural, bem como estimular a inovação e o desenvolvimento de tecnologias locais (IRENA, 2022).

Embora possua um grande potencial, a hidrogenação do CO₂ enfrenta desafios importantes para sua implementação. A termodinâmica e cinética das reações de hidrogenação do CO₂ são limitadas pela estabilidade da molécula de CO₂ visto que a quebra da ligação C=O requer alta energia de ativação. Em muitos casos, a reação é termodinamicamente desfavorável em condições brandas, exigindo altas pressões e temperaturas para obter conversões significativas (Wang et al., 2011). Ainda, há um dilema que abrange a conversão e seletividade do equilíbrio termodinâmico e a cinética das reações químicas, uma vez que no sistema reacional pode haver a coexistência de reações endotérmicas, como a reação de deslocamento gás-água reverso, e exotérmicas, como as hidrogenações de CO₂ a metano e metanol. Nesse sentido, o aumento da temperatura implica no incremento das taxas de reação, porém pode ocorrer ao custo da redução da produtividade do composto de interesse. A respeito da eficiência e seletividade dos catalisadores, tem-se que para se tornarem comercialmente atrativos, os catalisadores precisam ser ativos, seletivos e estáveis a longo prazo. Muitos materiais sofrem desativação por sinterização ou envenenamento e, motivado por isso, as pesquisas atuais buscam superar essas limitações por meio do emprego de elementos dopantes, suportes estruturados, sistemas bimetálicos e estratégias de engenharia de superfície (Jiang et al., 2020).

Outro ponto relevante é a escolha da fonte do H₂ utilizado no processo de hidrogenação, visto que a produção atual desse gás é majoritariamente baseada no consumo de combustíveis fósseis, principalmente o gás natural e o carvão mineral, e acompanha elevadas emissões de CO₂ (IEA, 2024). A produção do H₂ verde, seja pela eletrólise da água, reforma de álcoois renováveis ou outras tecnologias é uma opção emergente, porém ainda possui custo elevado e é energeticamente intensiva, o que pode comprometer a viabilidade econômica da hidrogenação do CO₂ em larga escala (IEA, 2024). Ademais, é essencial que o CO₂ a ser utilizado no processo tenha uma pureza compatível com os catalisadores e, dessa forma, torna-se necessário o projeto e adoção de equipamentos que sejam capazes de purificar o efluente proveniente de indústrias, o que aumenta o custo de produção (Alarcón et al., 2020; Schühle et al., 2020). Por sua vez, no contexto brasileiro, a produção de etanol por rotas fermentativas se destaca como uma alternativa estratégica, uma vez que o CO₂ proveniente das dornas de fermentação pode ser obtido em grande escala e com pureza superior a 99% (Xu et al., 2010), configurando-se, então, como uma fonte atrativa e promissora para aplicações industriais que demandam dióxido de carbono.

Atualmente, várias iniciativas estão em curso, com projetos-piloto sendo testados na Europa, Japão, China, Chile e América do Norte, principalmente para produção de metanol verde e combustíveis sintéticos. Dado o seu potencial, a Agência Internacional de Energia (IEA) tem destacado o papel dessa tecnologia na descarbonização da indústria e da matriz energética global (IEA, 2024).

2.3. O Metanol

O metanol (CH₃OH), também conhecido como álcool metílico, é um composto orgânico simples pertencente à classe dos álcoois, cuja importância tem se intensificado nas últimas décadas no cenário mundial e no contexto brasileiro. Sua aplicabilidade como insumo químico e energético o posiciona como uma das bases da transição energética e da economia de baixo carbono (Bonfim-Rocha, 2018; Cremonez, 2015).

Dentre as aplicações industriais, é possível citar a utilização do metanol como matéria-prima na produção de formaldeído, ácido acético, metil-terc-butil-éter (MTBE), dimetil éter (DME) e outros compostos orgânicos importantes na indústria química. Além disso, ele serve como solvente, anticongelante e intermediário em sínteses

orgânicas (El-Zeftawy, 1995). A respeito de seu uso no contexto do setor energético, o metanol tem ganhado destaque como combustível alternativo por poder ser utilizado diretamente em motores de combustão interna, seja em misturas de diversas proporções com a gasolina ou na sua forma pura, em células a combustível de metanol ou em derivados como o DME, que pode ser um substituto ao diesel. Recentemente, seu uso como portador de hidrogênio renovável tem sido explorado, visto sua capacidade de ser produzido a partir de fontes sustentáveis, como a biomassa e o CO₂ capturado de indústrias (Arcoumanis et al., 2008; Garg; Sarkar, 2021; Verhelst et al., 2019).

Tradicionalmente, a produção de metanol em escala industrial é realizada a partir do gás de síntese, que é uma mistura de monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO₂) e hidrogênio (H₂). A reação ocorre sob alta pressão, em valores típicos entre 50 e 100 bar, e temperaturas entre 200 e 300 °C, na presença de catalisadores heterogêneos, comumente à base de cobre, zinco e alumínio (Cu/ZnO/Al₂O₃) (Ren et al., 2022). Recentemente, a rota de produção de metanol a partir da hidrogenação do CO₂ tem atraído crescente interesse, por permitir a conversão de um gás de efeito estufa em um composto útil, integrando-se a estratégias de mitigação climática e economia circular (Sollai, 2023).

No campo econômico, a demanda global por metanol tem crescido nas últimas décadas. De acordo com dados do Methanol Institute (2024), a capacidade mundial de produção ultrapassa 110 milhões de toneladas por ano, com destaque para a China, a qual é responsável por mais de 60% da produção e do consumo globais. A crescente aplicação do metanol como combustível em navios em substituição ao óleo combustível pesado e como portador de energia renovável tem impulsionado novos investimentos em plantas industriais sustentáveis (IRENA, 2021; Zincir; Deniz, 2021).

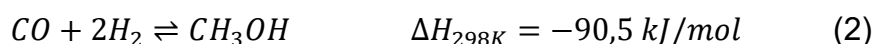
No Brasil, o metanol é amplamente utilizado nas indústrias químicas e de biodiesel, sendo essencial na transesterificação de óleos vegetais para produção de ésteres metílicos (biodiesel). No entanto, a produção nacional desse álcool foi encerrada em 2016 devido aos crescentes custos de produção e baixa competitividade frente ao mercado internacional (Reuters, 2016). Nesse sentido, atualmente o país se encontra fortemente dependente da importação de metanol, principalmente de países como Trinidad e Tobago, Chile e Estados Unidos, já que não há a presença de uma cadeia produtiva nacional consolidada (Brasil, 2025).

O metanol se posiciona como um composto-chave na intersecção entre a química industrial e a transição energética sustentável. Sua ampla aplicabilidade, aliada ao potencial de produção a partir de fontes renováveis, torna-o uma ferramenta estratégica para políticas de descarbonização e para a autonomia tecnológica e energética de países como o Brasil. O desenvolvimento de rotas catalíticas eficientes, especialmente para a conversão de CO₂ em metanol, é um campo promissor de pesquisa, com implicações significativas para o futuro da química verde. Com o avanço das tecnologias de captura de carbono e da eletrólise para produção de hidrogênio verde, o Brasil apresenta um potencial interessante para a produção de metanol renovável, aproveitando sua matriz elétrica majoritariamente limpa (Bonfim-Rocha, 2018).

2.4. Hidrogenação do CO₂ para metanol

2.4.1. Caminhos reacionais

De forma simplificada, a hidrogenação do CO₂ envolve três reações reversíveis, as quais são a hidrogenação do CO₂ (Eq. 1), a hidrogenação do CO (Eq. 2) e a reação de RWGS (Deslocamento gás-água reverso, do inglês *Reverse Water-Gas Shift*) (Eq. 3).

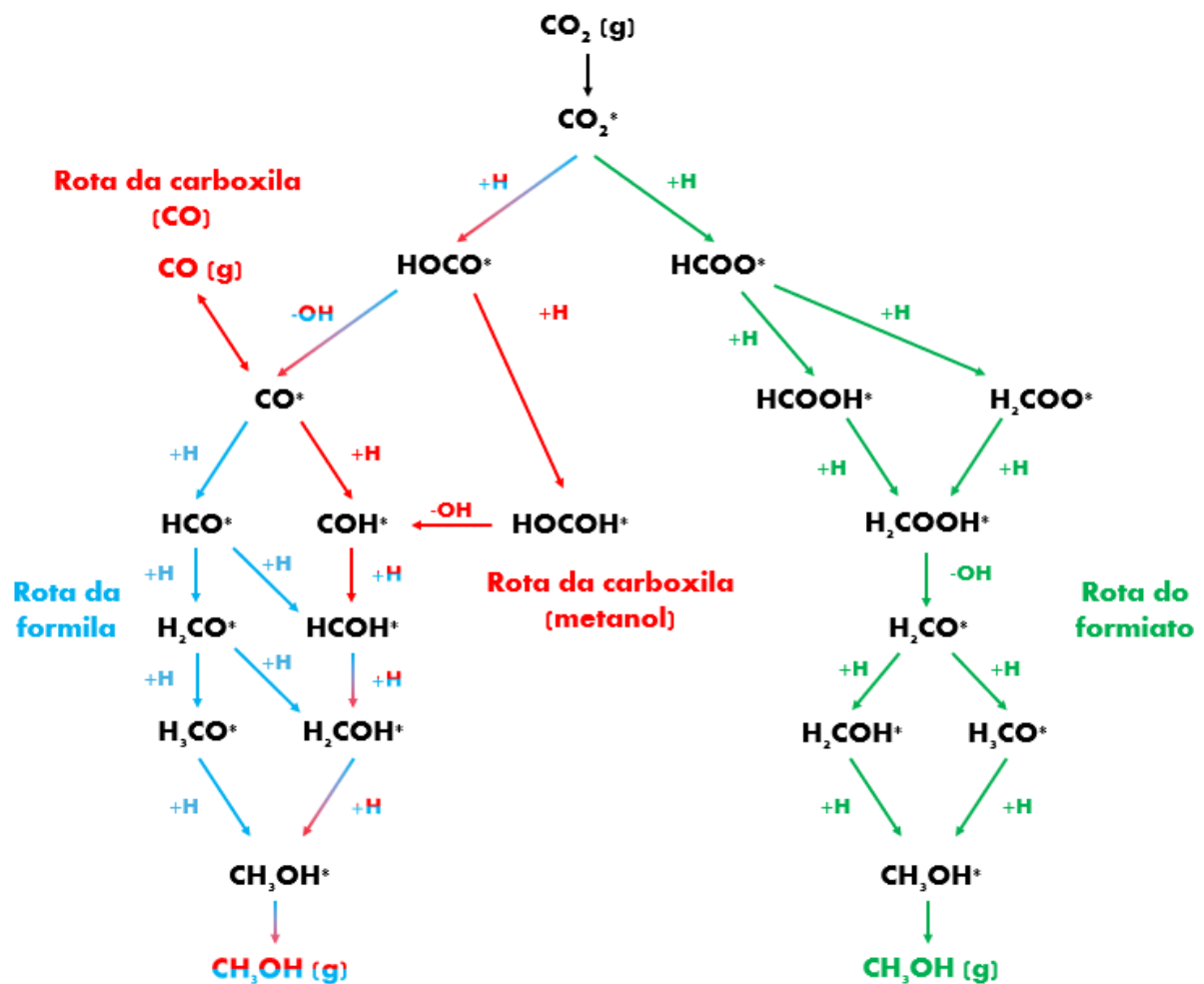


Como observado nas Equações 1 a 3, durante a hidrogenação do CO₂, metanol, CO e H₂O são produzidos. A conversão de CO₂ em metanol pode ocorrer por diversos caminhos reacionais (Figura 3), sendo os mais estudados a rota do formiato, a rota da carboxila e a rota da formila (Porosoff; Yan; Chen, 2016; Yang et al., 2013; Shi; Ma; Liu, 2023). Dois dos intermediários mais observados para a formação do CH₃OH são o formiato (HCOO*, em que * denota a espécie adsorvida) e a carboxila (HOCO*), que são formados sobre a superfície do catalisador.

Acredita-se que o formiato é o principal intermediário da síntese do metanol, sendo que sua formação se dá pela interação de hidrogênio atômico com dióxido de

carbono adsorvido para formar HCOO^* , que pode ser novamente hidrogenado para formar ácido fórmico (HCOOH^*) ou dioximetileno (H_2COO^*) e, em ambos os casos, as subseqüentes hidrogenações e dissociações de hidroxilas levam a formação de espécies H_2COOH^* , H_2CO^* (Formaldeído), H_2COH^* (Hidroximetila) ou H_3CO^* (Metóxi) e, por fim, o metanol (Barberis et al., 2022).

Figura 3 - Possíveis caminhos reacionais da hidrogenação do CO_2 para formação do metanol.



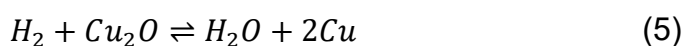
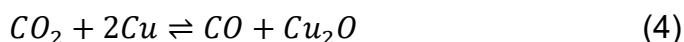
Fonte: Adaptado de Porosoff; Yan; Chen (2016), Yang et al. (2013) e Shi; Ma; Liu (2023)

Por outro lado, a rota da carboxila seguida da rota da formila também é proposta para a síntese do metanol. Nessa seqüência, a formação do metanol passa pela hidrogenação do CO_2 adsorvido gerando a carboxila (HOCO^*). Após isso, a

dissociação da hidroxila da carboxila produz CO adsorvido (CO^{*}). As hidrogenações subsequentes nos átomos de carbono ou no átomo de oxigênio do CO^{*} resultam na formação de espécies HCO^{*} (formila) ou COH^{*} (hidroxicarbeno), H₂CO^{*} (formaldeído) ou HCOH^{*} (hidroximetileno), H₃CO^{*} (metóxi) ou H₂COH^{*} (hidroximetila) e por fim o CH₃OH (Metanol). Destaca-se que a rota da formila apresenta barreiras energéticas superiores à rota do formiato e, assim, o CO₂ que se transforma em carboxila e tem sua hidroxila removida se desdobra majoritariamente na forma de CO (Barberis et al., 2022).

Um terceiro caminho para formação do metanol é descrito por Yang e colaboradores (2013). Nessa rota, a carboxila é hidrogenada para a espécie HOCO^{*}, que sofre a dissociação de uma hidroxila, transformando-se em hidroxicarbeno (COH^{*}) e, então, segue por sucessivas hidrogenações até se transformar em metanol.

Ressalta-se que a formação do CO durante a produção do metanol também pode acontecer por um mecanismo redox, conforme as Equações 4 e 5. Nesse mecanismo, o CO₂ oxida o cobre superficial do catalisador, resultando em Cu⁺ (Cu₂O) e CO. O ciclo é fechado quando o cobre oxidado é reduzido a Cu⁰ e há a geração de água (Wang et al., 2011).

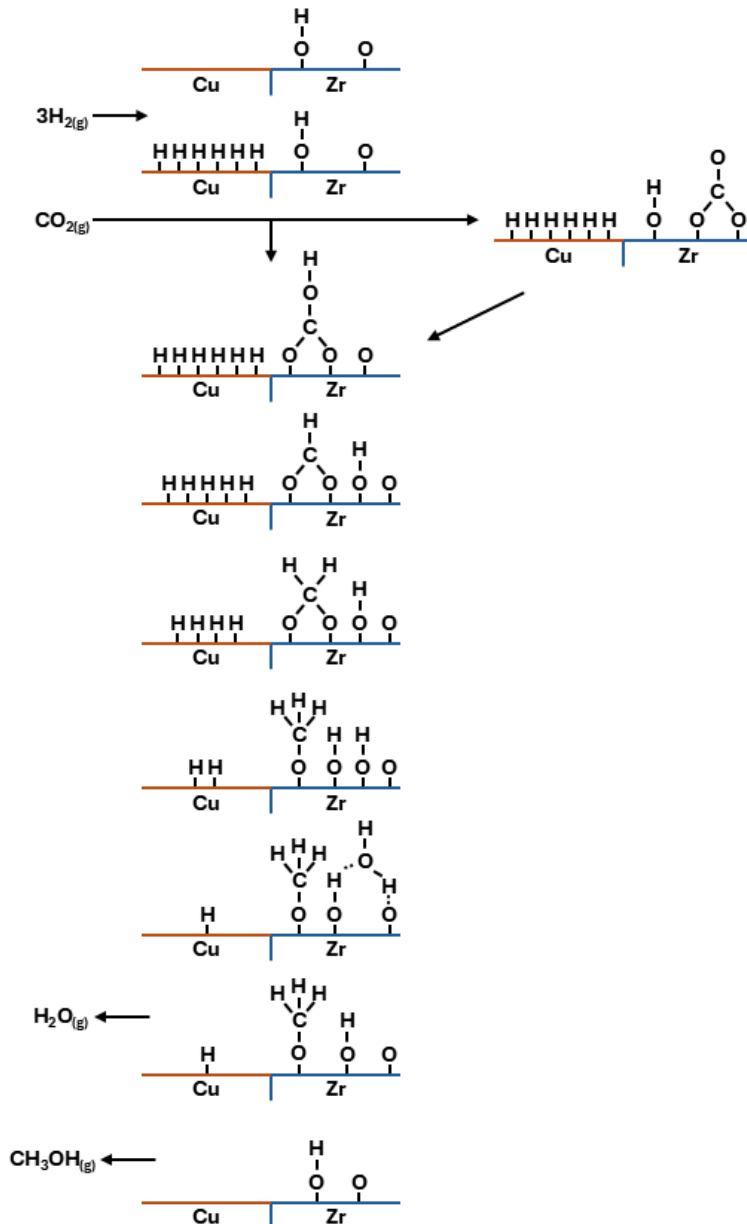


Outros mecanismos reacionais também foram propostos na literatura. No caso do sistema Cu/ZrO₂/SiO₂, Fisher e Bell (1997) realizaram um estudo mecanístico utilizando a técnica de espectroscopia de reflectância difusa no infravermelho com transformada de Fourier (DRIFTS), com o objetivo de elucidar as etapas elementares do processo. A partir dos resultados obtidos, os autores propuseram um novo caminho reacional, no qual as espécies formiato eram formadas a partir de espécies bicarbonato e carbonato. O mecanismo proposto por esses pesquisadores é exposto na Figura 4.

Como observado na Figura 4, Fisher e Bell (1997) propuseram que a síntese de metanol na reação de hidrogenação de CO₂ em catalisadores baseados no sistema Cu/ZrO₂ é iniciada pela adsorção de CO₂ na superfície dos átomos de zircônio, ocasionando a formação de espécies carbonato e bicarbonato. Os carbonatos gerados podem ser convertidos a bicarbonatos pela interação com as hidroxilas presentes na superfície da zircônia ou pelo H proveniente do *spillover* de hidrogênio

promovido pelos átomos de cobre adjacentes a essas espécies. De modo geral, os autores atribuíram ao cobre o papel de reservatório e fornecedor de hidrogênio para os intermediários reacionais ancorados na zircônia. A subsequente hidrogenação dos bicarbonatos conduz à formação de espécies formiato (HCOO^*), que passam por etapas sucessivas de hidrogenação, acompanhadas da remoção de grupos hidroxila, até originarem a espécie metóxi (CH_3O^*). Por fim, uma etapa adicional de hidrogenação resulta na formação de metanol.

Figura 4 - Mecanismo proposto por Fisher e Bell (1997) para a síntese de metanol a partir da hidrogenação do CO_2 em catalisadores baseados em Cu e Zr.



Fonte: Adaptado de Fisher e Bell (1997).

2.4.2. Catalisadores

De acordo com Behr (1983), os primeiros estudos da hidrogenação do CO_2 para produção do metanol tiveram início por volta da década de 1940 com catalisadores similares ao catalisador a base de cobre, zinco e alumina ($\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$) já utilizado na síntese do metanol a partir do gás de síntese naquela época. Contudo, o avanço do tema se manteve discreto até a década de 1970 e 1980, momento em que a crise do petróleo pressionou as potências mundiais e motivou a busca de novas fontes de energia, o reaproveitamento de resíduos e o desenvolvimento de novas tecnologias. A partir disso, muitos trabalhos foram conduzidos a respeito do assunto e novos catalisadores têm sido desenvolvidos com o foco em novos metais ou ligas que possam servir como sítios ativos, bem como suportes e promotores que consigam incrementar a performance catalítica e a estabilidade dos materiais. Além disso, a compreensão do mecanismo reacional e das propriedades superficiais desses materiais também são alvos de estudo em trabalhos recentes.

Ipatieff e Monroe (1945) investigaram os efeitos da temperatura, pressão e razão entre H_2 e CO_2 em catalisadores de $\text{Cu/Al}_2\text{O}_3$ com diferentes teores de cobre e identificaram que as maiores conversões de CO_2 foram obtidas em composições que variavam entre 8 e 28% de cobre e 92 e 72% de alumina, alcançando valores acima de 90%. Os autores observaram que o aumento da temperatura reduziu a conversão e seletividade à formação do metanol, sendo alcançado o maior valor de seletividade, de 84,5%, em 286 °C. Já para a pressão, a reação realizada a 409 atm, que era a pressão mais elevada estudada, demonstrou a maior conversão de CO_2 e seletividade à metanol. Para o caso da variação da razão entre os reagentes, os maiores valores de H_2/CO_2 resultaram nas maiores conversões e seletividades à metanol. Além disso, os autores enunciaram a importância da interação cobre-alumina ao testarem o Cu e Al_2O_3 isoladamente sob as condições ótimas estudadas, verificando uma conversão de cerca de apenas 9% de CO_2 e somente a produção de CH_4 e CO em ambos os casos.

No início da década de 1980, Kieffer e colaboradores (1981) compararam a hidrogenação do CO e a hidrogenação do CO_2 a 51,5 bar, empregando uma velocidade espacial de $6670 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$, utilizando razões de alimentação de H_2 para CO ou CO_2 igual a 4 e temperaturas que variavam entre 250 e 300 °C. O

catalisador foi produzido de forma similar ao catalisador comercial da síntese de metanol (Cu/ZnO/Al₂O₃) e os resultados mostraram que em condições similares a hidrogenação de CO₂ apresentava conversões da fonte de carbono e seletividade a metanol maiores do que quando comparada à hidrogenação de CO. De forma sucinta, a hidrogenação de CO₂ exibiu a 300 °C uma conversão de 29% e seletividade à formação de metanol de 15% diante dos respectivos valores de 4% e 1% para a hidrogenação do CO.

Posteriormente, Ramarason, Kieffer e Kiennemann (1982) testaram diferentes suportes óxidos (La₂O₃, MgO, ThO₂, Nd₂O₃, Y₂O₃, Al₂O₃, In₂O₃ e SiO₂) para o sistema Cu-Zn e constataram que os suportes fortemente ácidos convertiam o CO₂ seletivamente a metano, enquanto os básicos favoreciam a formação do metanol.

Além do cobre, outros metais também foram avaliados na hidrogenação do CO₂ para formação do metanol. Baiker e Gasser (1989) prepararam catalisadores amorfos de paládio e zircônio (Pd₁Zr₂) por meio da técnica de *melt spinning* e um catalisador convencional de Pd impregnado em ZrO₂ e os testaram na reação de hidrogenação do CO₂ nas condições de 15 bar, razão H₂/CO₂ igual a 3,3 e temperaturas entre 200 e 250 °C. Todos os catalisadores Pd₁Zr₂ exibiram atividade para conversão do CO₂ em CH₄, CH₃OH e CO, com seletividades que variavam entre 4,2 e 77,3 %, 5,9 e 43,8 % e 16,3 e 55,4 %, respectivamente, e conversões entre 2,7 e 24,9 % ao passo que para o catalisador preparado da forma convencional, a seletividade a metanol foi próxima a zero em todos os cenários estudados. O aumento da temperatura foi acompanhado do crescimento da conversão de CO₂ e da seletividade a metano, enquanto houve a redução das seletividades a metanol e CO.

Por sua vez, Kusama e colaboradores (1997) estudaram o efeito da adição de Fe na hidrogenação do CO₂ em catalisadores de ródio suportados em sílica (Rh-Fe/SiO₂) sob as condições de 260 °C, 5 MPa, razão entre H₂ e CO₂ igual a 3 e vazão volumétrica de 100 cm³/min. Os autores demonstraram que a presença do Fe como aditivo exibiu um forte efeito na produção de álcoois, não apenas no sentido de formação do metanol, mas também para o etanol e melhorou a conversão de CO₂.

Apesar dos resultados interessantes expostos por outros metais, o catalisador a base de cobre ainda permanece o mais utilizado devido à abundância desse metal, ao seu baixo preço e à sua performance catalítica. Nesse sentido, embora ainda haja uma quantidade razoável de estudos envolvendo metais como Au, Pd, Pt e Rh, boa

parte dos trabalhos recentes almejam o aperfeiçoamento do catalisador convencional, seja por mudanças do método de síntese, pela variação ou modificação do suporte ou pela adição de promotores. Além disso, a compreensão dos aspectos fundamentais envolvendo a engenharia de superfície, caminhos reacionais e intermediários da reação e a simulação computacional são tópicos correlacionados e recorrentes sobre o tema atualmente (Estevez et al., 2022; Wang et al., 2011).

A escolha do suporte em catalisadores heterogêneos tem influência na dispersão da fase ativa, nas propriedades ácido-básicas da superfície, nas interações eletrônicas entre o metal e o suporte e, conseqüentemente, na eficiência catalítica. Os suportes tradicionais como $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ têm sido amplamente empregados por sua alta estabilidade térmica, baixo custo e estrutura porosa. No entanto, essa fase apresenta acidez de Lewis pronunciada, o que pode favorecer reações secundárias, desativação do catalisador via deposição de carbonáceos e hidrólise sob alta umidade, aspecto particularmente relevante na hidrogenação de CO_2 , visto que a formação de H_2O é inevitável (Sun et al., 1999).

A zircônia (ZrO_2), por outro lado, tem se mostrado um suporte promissor, especialmente quando empregado com Cu/ZnO , pois oferece resistência superior a contaminantes que possam envenenar os sítios ativos, como o H_2S e SO_2 , promove a adsorção do CO_2 e facilita a hidrogenação dos intermediários da reação (Jiang et al., 2020). Ren e colaboradores (2020) modificaram o catalisador comercial $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ com a adição de diferentes teores de Zr por meio do método de coprecipitação e os comparou em testes de estabilidade. Após 300 h de reação, o catalisador CZZA ($\text{Cu/ZnO/ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) exibiu uma redução da conversão de CO_2 de 20,8 % para 20,0 %, ao passo que o catalisador CZA ($\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$) demonstrou uma queda de 21,3 para 18,9 % ao atingir 100 h, sendo, portanto, menos estável do que o catalisador com Zr.

A sílica (SiO_2) é um dos suportes que possui como uma de suas principais funções prover uma elevada área superficial que auxilia na dispersão do cobre. O aumento da dispersão se associa à maior área metálica disponível para reação e atua sobre a performance catalítica do material. Além disso, ela é termicamente estável e suporta as temperaturas usuais da reação de hidrogenação do CO_2 . Uma das formas ordenadas da sílica é a SBA-15, a qual apresenta poros com estrutura hexagonal e estabilidade hidrotérmica, que é fundamental no ambiente reacional da hidrogenação

do CO₂, tornando-a um suporte atrativo para o tema (Ou et al., 2023). De tal forma, Mureddu, Ferrara e Pettinau (2019) sintetizaram catalisadores CuO/ZnO/ZrO₂@SBA-15 e obtiveram uma produtividade de metanol de 376 g_{MeOH}.g_{cat}⁻¹.h⁻¹ para o melhor catalisador produzido. Os autores compararam esse resultado com outros trabalhos e atestaram que esse valor de produtividade é cerca de 80% superior ao maior valor de produtividade dos outros catalisadores avaliados e atribuíram parte desse desempenho à dispersão promovida pelo suporte.

Alguns grupos de pesquisadores também estudaram a céria (CeO₂). Dentre as características importantes desse material para a hidrogenação do CO₂, ressalta-se a facilidade dos átomos de cério de trocar entre os estados de oxidação Ce³⁺ e Ce⁴⁺, o que provoca a formação de vacâncias de oxigênio que promovem a adsorção e ativação do CO₂ na superfície do catalisador. Além disso, diversos autores reportam a existência de uma interação metal-suporte que modifica a estrutura eletrônica do metal e facilita a adsorção de H₂ e CO₂. Outros pontos observados são sua atuação benéfica na dispersão do metal e a estabilidade do material diante das condições operacionais (Boaro et al., 2019). Em seus estudos, Zhu e colaboradores (2021) exploraram o uso da céria como suporte e compararam os resultados com materiais a base de ZnO. Foram sintetizados diversos catalisadores com apenas CeO₂ ou ZnO e com proporções diferentes de CeO₂ e ZnO por meio da pirólise por pulverização assistida de chama e os autores atestaram que os catalisadores que possuíam alguma quantidade de CeO₂ eram mais seletivos à formação do metanol e possuíam maior dispersão do Cu.

Outro suporte que tem sido estudado recentemente é o óxido de índio (In₂O₃) e, assim como a céria, uma de suas propriedades relevantes é sua capacidade redox e possibilidade de formação de vacâncias de oxigênio, os quais otimizam a adsorção do CO₂ e de intermediários reacionais. Diferentemente de outros suportes, o In₂O₃ é capaz de ativar de forma eficiente o H₂ e quando está em contato com um metal, essa propriedade é intensificada. Ademais, a estabilidade desse óxido é adequada nas condições de processos, o que o torna um possível candidato para novos catalisadores (Meng et al., 2022). Nesse sentido, Xie e colaboradores (2024) desenvolveram um estudo que avaliou catalisadores de Cu-In₂O₃ e constataram que a utilização do índio na formulação do catalisador aumentou a seletividade a metanol do material quando pareado ao catalisador convencional, apresentando um valor

cerca de 30 % maior, reafirmando os benefícios do emprego do In_2O_3 na síntese desse álcool.

Além dos óxidos metálicos, materiais carbonáceos como o carvão ativado, os nanotubos de carbono e o grafeno têm atraído interesse devido à sua hidrofobicidade que favorece a dessorção da água e previne a sinterização do metal, à sua morfologia ajustável que habilita o confinamento das moléculas reagentes, à possibilidade de funcionalizar sua superfície no sentido de promover a adsorção de CO_2 e à sua elevada área superficial, assim como a SiO_2 e a Al_2O_3 , que concebe uma área superficial metálica maior ao catalisador (Jiang et al., 2020; Furismky, 2020). Em vista disso, Din e colaboradores (2023) sintetizaram catalisadores suportados em nanotubos de carbono com teores que variavam entre 0,2 e 0,8 % de cobre e identificaram que a produtividade desses materiais por massa de catalisador superava catalisadores de outros trabalhos que utilizavam quantidades de cobre significativamente maiores e atribuíram parte dos bons resultados à hidrofobicidade e à área superficial do suporte.

No que tange os promotores, eles são compostos adicionados aos catalisadores com a finalidade de aprimorar suas propriedades sem apresentarem atividade catalítica significativa. Tipicamente essas adições são realizadas em proporções minoritárias em relação à fase ativa e podem exercer diferentes funções, como promover alterações eletrônicas na superfície catalítica, estabilizar fases metálicas ativas, melhorar a dispersão de partículas ou ainda facilitar a adsorção ou ativação de reagentes. A atuação dos promotores pode ser dividida, de modo geral, em duas categorias: promotores eletrônicos, que modificam a densidade eletrônica da fase ativa, e promotores estruturais, que influenciam as propriedades físicas do catalisador, como a morfologia, área superficial ou resistência à sinterização (Jiang et al., 2022).

Metais próximos aos sítios ativos que apresentam características básicas em suas formas óxidas podem auxiliar o catalisador a adsorver e ativar o CO_2 e acelerar a conversão desse reagente. Além disso, esses compostos podem aprimorar a estabilidade de intermediários fundamentais à reação. Liao e Liu (2020) buscaram entender o efeito da adição do potássio (K) em um catalisador a base de Cu por meio de cálculos da teoria do funcional da densidade (DFT, do inglês *Density Functional Theory*) e da cinética de Monte Carlo (KMC, do inglês *kinetic Monte Carlo*). Os

resultados da simulação mostraram que a presença do potássio em pequenas quantidades previne a dissociação do CO₂ e a reação de RWGS. Além disso, ele atua na estabilização de intermediários reacionais e dos estados de transição ao longo do caminho reacional do formiato e, assim, a atividade catalítica do material é realçada. O bário também foi utilizado como promotor por Bansode e colaboradores (2013) para o catalisador Cu/Al₂O₃. Os autores identificaram que o Ba interage com o cobre, facilita sua redução e previne a sinterização mantendo a superfície do cobre exposta sem recobri-lo. Outra constatação foi o aumento da quantidade de formiato adsorvido na superfície e da seletividade do material.

O óxido de gálio (Ga₂O₃) também faz parte dos promotores que tem sido abordados na literatura recente. Sua função está associada ao aumento da área superficial metálica provocado pela redução do tamanho das partículas do metal e por interagir com os sítios ativos quando em sua presença. Gómez e colaboradores (2024) sintetizaram catalisadores de Cu-Ga/SiO₂ com diferentes teores de gálio e propuseram que a interface Cu-Ga₂O₃ estabilizava as espécies Cu⁺ e a ligação entre essa espécie de cobre e o CO. Os pesquisadores propuseram que esse fenômeno viabiliza o caminho reacional em que o metanol é formado a partir da reação RWGS seguida da hidrogenação do CO e resultava no aumento da seletividade e produtividade do metanol. Outra observação relevante é que a mudança da proporção de Ga não alterou a frequência de turnover de geração do CO, e, portanto, o impacto do promotor se restringiu aos sítios e caminhos reacionais de produção do metanol.

De forma sucinta, trabalhos recentes têm investigado diversos outros promotores além dos já citados e, inclusive, utilizado materiais que usualmente seriam aplicados como suportes como promotores dos catalisadores. A exemplos desses materiais, tem-se o uso do MgO, SrO, CaO, La₂O₃, TiO₂, In₂O₃, ZrO₂, CeO₂, Al₂O₃ e estruturas à base de carbono (grafeno, nanotubos de carbono e carvão ativado) (Jiang et al., 2022).

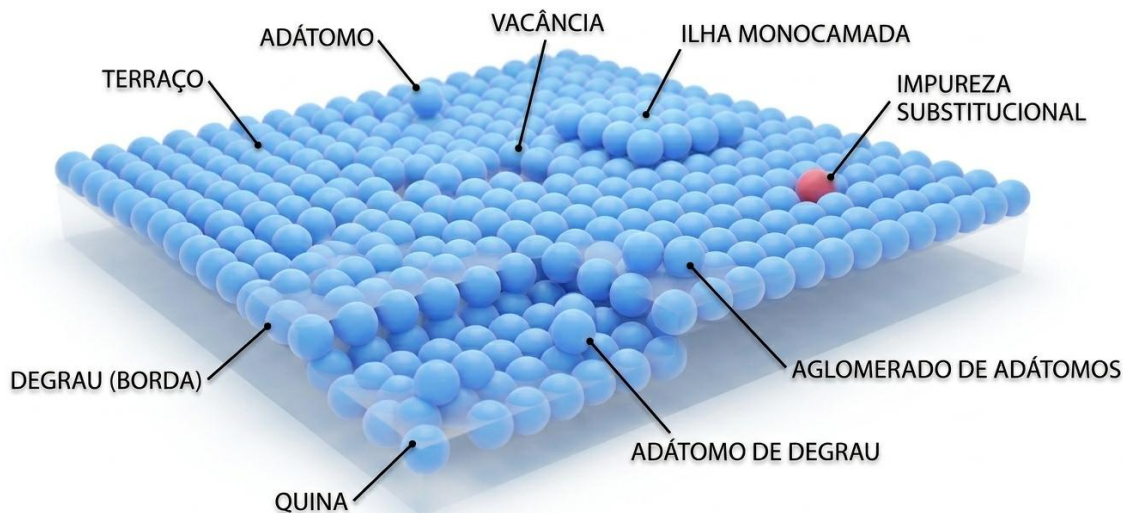
2.4.3. Dependência do tamanho de partícula

Um dos aspectos relevantes na catálise heterogênea e que tem ganhado atenção nas últimas décadas é a relação entre os tamanhos de partículas do elemento ativo e a atividade catalítica do catalisador. O alicerce desse tema está na razão entre a atividade de um material e sua superfície disponível para a reação, resultando em

uma propriedade catalítica denominada Turnover Frequency (TOF). O TOF corresponde, de maneira geral, ao número de moléculas de reagente convertidas em produto por sítio ativo catalítico em um determinado intervalo de tempo, representando assim a frequência de transformação associada aos centros ativos do catalisador. Em outras palavras, essa grandeza pode ser interpretada como uma taxa de giro molecular, indicando quantas vezes um sítio ativo participa de ciclos catalíticos consecutivos. Dessa forma, o TOF permite comparar intrinsecamente a eficiência catalítica de diferentes materiais, independentemente da quantidade total de catalisador empregada. Nesse contexto, há reações que não sofrem interferências no TOF causadas pela estrutura do material, que usualmente é um metal, e são ditas insensíveis à estrutura, enquanto em outras reações o TOF é dependente do tamanho de partícula de metal, sendo então denominadas de sensíveis à estrutura (Vogt, 2022).

De forma geral, os átomos presentes em estruturas cristalinas podem se organizar de diferentes maneiras, dando origem a distintos tipos de superfícies cristalográficas, como ilustrado na Figura 5. Entre as estruturas superficiais mais comuns destacam-se os terraços, degraus e quinas, regiões que apresentam diferentes níveis de coordenação atômica e, conseqüentemente, diferentes energias superficiais. Além das estruturas regulares da superfície, também podem ocorrer defeitos cristalinos, caracterizados por irregularidades na disposição dos átomos. Entre os principais defeitos observados na Figura 5 estão as vacâncias, correspondentes à ausência de átomos em posições da rede cristalina, e as impurezas substitucionais, nas quais um átomo da estrutura é substituído por outro elemento químico. Também são observados adátomos e aglomerados de adátomos, formados pela presença de átomos adsorvidos sobre a superfície cristalina, bem como ilhas monocamada, que representam regiões de crescimento superficial em apenas uma camada atômica. Essas características estruturais exercem papel fundamental em propriedades físico-químicas dos materiais, influenciando fenômenos como adsorção e atividade catalítica (Vogt, 2022).

Figura 5 - Representação dos diferentes tipos de superfície que podem existir em uma



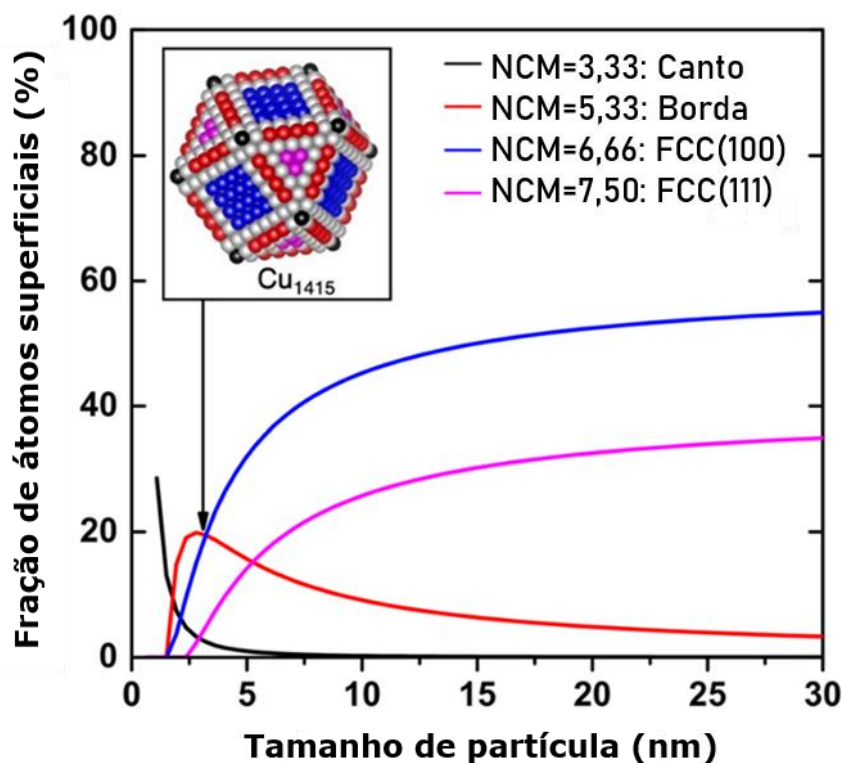
Fonte: Elaborado pelo autor (2026) com auxílio da inteligência artificial Gemini 3.1 Flash (Google, 2026).

Em partículas nanométricas menores que 8 nm, a acomodação dos átomos em espaços de pequena magnitude faz com que a vizinhança deles seja menos povoada e, com isso, há naturalmente um arranjo em que átomos superficiais são menos coordenados. Nessa situação, uma parte significativa dos átomos é alocada em superfícies do tipo bordas e cantos e esses sítios podem ser ativos para compostos que precisam do contato de múltiplas direções para sua ativação. Por sua vez, com o aumento do tamanho de partícula, a superfície do tipo terraço, cuja coordenação dos átomos é maior, inicia sua predominância e as espécies reativas interagem em uma superfície plana (Vogt, 2022).

A Figura 6 representa a quantificação da fração de átomos superficiais de cada tipo de superfície em função da dimensão de uma partícula cuboctaédrica calculada por Barberis e colaboradores (2022) e é acompanhada do número de coordenação médio (NCM) para cada superfície exposta para melhor compreensão das vizinhanças dos átomos de cada tipo de superfície. Essa figura ilustra como as faces mais coordenadas (FCC(100) e FCC(111)) se tornam predominantes na superfície da partícula e como há decréscimo da fração de átomos cuja posição se localiza nos

cantos do cuboctaedro com o crescimento de seu tamanho bem como há uma fração máxima para as regiões de borda em um dado tamanho de partícula.

Figura 6 - Distribuição de átomos superficiais para partículas cuboctaédricas em função do diâmetro de partícula (NCM: Número de coordenação médio).



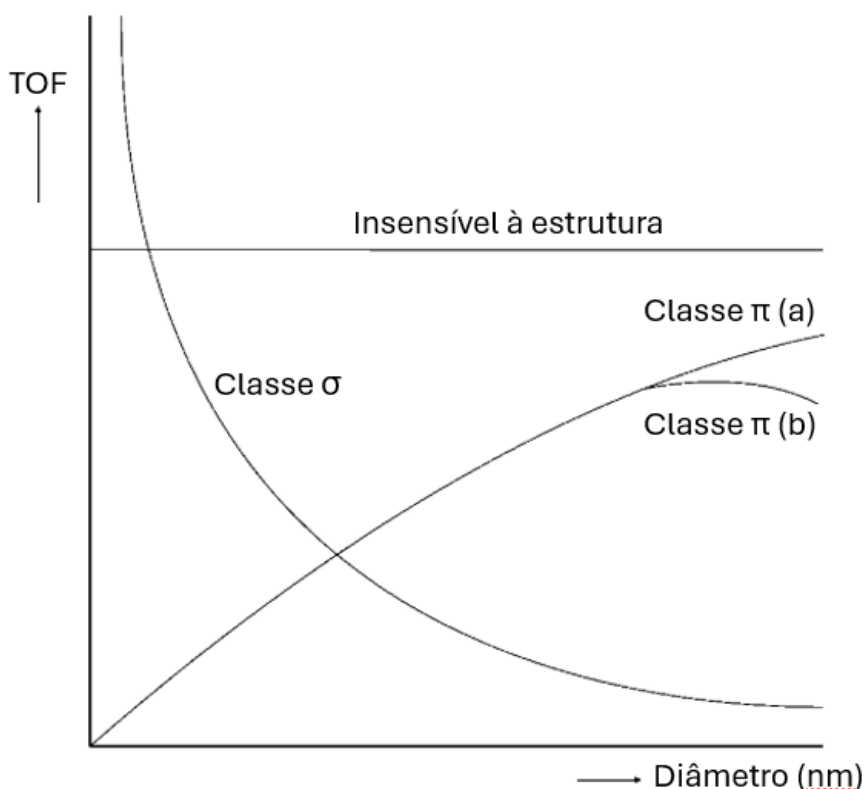
Fonte: Adaptado de Barberis et al. (2022)

É importante ressaltar que o estudo da relação entre estrutura e atividade catalítica deve evitar a análise na região em que os efeitos eletrônicos têm influência, isto é, no caso de as partículas metálicas serem menores que 2 nm, pois elas podem apresentar um comportamento individual que as afastam das propriedades metálicas e que interfere na interação com as moléculas participantes da reação. Assim, em partículas menores que essa dimensão há a coexistência dos efeitos de tamanho de partícula e efeitos eletrônicos e não é possível segregá-los, mascarando a avaliação particular da estrutura do material (Che; Bennet, 1989; van den Berg et al., 2016).

Como esquematizado na Figura 7, as reações sensíveis à estrutura são comumente divididas em duas classes: a classe π , em que o TOF é maximizado com o aumento do tamanho de partícula (classe π (a), na figura) ou há um tamanho ótimo para sua atividade (classe π (b), na figura), e a classe σ , na qual o TOF é maior em

partículas menores e diminui conforme o tamanho das partículas aumenta. Em contrapartida, a classe das reações insensíveis à estrutura é caracterizada por uma variação mínima da atividade catalítica intrínseca do material em função da variação do tamanho de partícula do metal ativo.

Figura 7 - Frequência de Turnover em função do diâmetro de partícula para cada uma das diferentes classes de sensibilidade à estrutura.



Fonte: Adaptado de Van Santen (2009)

O comportamento da sensibilidade à estrutura da classe π é regido pela formação ou dissociação de uma ligação do tipo π , a qual é definida pela sobreposição lateral dos orbitais eletrônicos, na etapa determinante da velocidade de reação. Esse fenômeno é favorecido quando as moléculas são ativadas por vários átomos na superfície e, portanto, partículas pequenas desfavorecem a atividade intrínseca do catalisador por não serem capazes de acomodar átomos nas configurações geométricas mais benéficas para essa etapa reacional (Van Santen, 2009). Dessa forma, o perfil observado pela curva denominada classe π (a) na Figura 7 pode ser compreendido pela disponibilização de uma maior quantidade de sítios ativos com

grau de coordenação superior para as moléculas reagentes conforme o tamanho da partícula é aumentado. Ainda, existem algumas reações da classe π que necessitam de arranjos atômicos específicos que são predominantes em um determinado intervalo de tamanho de partícula e seguem o perfil da curva classe π (b) exposto na Figura 7. A dissociação das ligações das moléculas de CO e N₂ são exemplos pertencentes à classe π (Van Santen, 2009).

No tocante à classe σ , sua explicação se relaciona à clivagem preferencial de ligações tipo σ , que são as ligações em que é feita a sobreposição frontal dos orbitais eletrônicos, em átomos menos coordenados (Van Santen, 2009). Sendo assim, como mostrado na Figura 6, as superfícies que possuem as vizinhanças com a menor quantidade de átomos adjacentes predominam nas partículas com menores tamanhos e, por consequência, apresentam os maiores valores de TOF para essa classe, como pode ser observado na Figura 7. A quebra de ligações C-C em alcanos e a ativação das ligações C-H do metano são modelos da classe σ .

A respeito da insensibilidade à estrutura, Somorjai e Carrazza (1986) sugeriram que esse comportamento existe em diversas reações devido às interações entre as moléculas adsorvidas e a superfície do substrato: à medida que a cobertura da superfície do catalisador pelas moléculas presentes no sistema reacional aumenta, as interações adsorbato-substrato podem ser enfraquecidas pelas interações repulsivas adsorbato-adsorbato, e nesse sentido, as espécies participantes da reação sofrem menor influência das características da superfície do sítio ativo e, conseqüentemente, o TOF se torna menos sensível às variações geométricas da fase ativa do catalisador.

Com base no exposto, a compreensão do tipo de sensibilidade à estrutura das reações é fundamental para a otimização dos processos químicos. No contexto de processos que envolvem múltiplas reações e que possuem sensibilidades à estrutura distintas, é possível manipular a seletividade de um determinado produto ao adequar o tamanho de partícula dos sítios ativos do catalisador no sentido de maximizar sua produção e minimizar os compostos indesejados. Além disso, o entendimento da dinâmica da atividade intrínseca do catalisador em condições em que se é esperado fenômenos como a sinterização das partículas é relevante para prever o seu comportamento catalítico a longo prazo.

2.4.3.1. Efeito do tamanho de partícula de Cu na hidrogenação do CO₂ para formação do metanol

Várias abordagens podem ser utilizadas para compreensão da relação entre estrutura e atividade catalítica. Os métodos mais comuns utilizados para a variação do tamanho de partícula envolvem a síntese de catalisadores com cargas metálicas distintas, a mudança do tipo de suporte, dos precursores do metal e o emprego de promotores estruturais. Além dos ensaios laboratoriais, o tema da influência do tamanho de partícula das espécies ativas também costuma ser acompanhado de simulações computacionais, em especial envolvendo a teoria funcional da densidade (DFT).

O arranjo atômico de partículas menores possui proporção maior de átomos superficiais menos coordenados e organizados em superfícies do tipo degraus, bordas e vértices, ao passo que o crescimento das dimensões das partículas é seguido pelo aumento da proporção da superfície do tipo terraço, a qual é mais coordenada. Para o cobre, tipicamente os trabalhos encontrados na literatura abordam esse comportamento atribuindo as faces Cu(111), Cu(110) e Cu(100) para a superfície do tipo terraço e as faces Cu(211) e Cu(533) para as bordas e cantos. Ressalta-se que tipos semelhantes de superfícies podem apresentar comportamentos distintos, como é o caso das faces do tipo terraço apontadas anteriormente, haja vista que os átomos pertencentes a cada uma dessas faces apresentam números de coordenação diferentes.

Nas últimas décadas, muitos trabalhos foram desenvolvidos a respeito do tema, no entanto a literatura apresenta uma série de divergências quando se tenta estabelecer uma relação universal entre essas variáveis. De certa forma, há um certo consenso nos resultados obtidos por meio dos estudos de DFT, que convergem para modelos em que partículas menores, cujas superfícies do tipo bordas e cantos são relevantes, favorecem a formação do metanol e caracterizam a reação de hidrogenação do CO₂ a metanol como sensível à estrutura de classe σ . Contudo, os resultados experimentais publicados expõem dados que corroboram a tipificação dessa reação em vários tipos de categorias, isto é, há trabalhos que mostram resultados característicos de um comportamento sensível à estrutura em que há a elevação do TOF_{Metanol} com o aumento do tamanho de partícula de Cu, outros em que

há o efeito oposto e alguns em que é mostrado a insensibilidade da reação perante o tamanho de partícula desse metal.

A influência das faces cristalinas específicas foi investigada por Yoshihara e Campbell (1996), os quais estudaram a reação de hidrogenação do CO_2 em lâminas monocristalinas de cobre de plano Cu(100), de plano Cu(110) e em lâminas policristalinas. As taxas de reação do material Cu(110) para a síntese do metanol e produção de CO foram maiores do que os outros materiais. Um dos fatores que os autores atribuem a esse comportamento é a maior presença de átomos de cobre com menor grau de coordenação no plano Cu(110) que proporcionam diferentes propriedades adsorptivas quando comparado ao plano Cu(100). Além disso, Yoshihara e Campbell ressaltam que é descrito em outros trabalhos que a face Cu(110) apresenta maior atividade na reação de RWGS, o que pode ser explicado por a etapa limitante dessa reação possivelmente ser a dissociação do CO_2 e a barreira energética envolvida nesse processo ser menor em átomos de cobre com baixa coordenação. Com base em seus resultados, eles afirmaram que a RWGS exibe uma sensibilidade à estrutura que é mais crítica do que a formação de metanol.

De forma análoga, Zhenming e Boyd (2000) buscaram compreender a relação entre os planos Cu(100), Cu(110) e Cu(111) na reação de hidrogenação de CO_2 utilizando a técnica de DFT e modelando clusters contendo até 40 átomos de cobre. O trabalho se baseou no estudo da sensibilidade à estrutura da adsorção do formiato na superfície do cobre, visto que esse composto é o principal participante de uma das rotas mais aceitas na literatura sobre o tema. Os dados obtidos mostraram que a partir de cluster de 18 átomos de cobre, a energia de adsorção do formiato segue a ordem $\text{Cu}(110) > \text{Cu}(100) > \text{Cu}(111)$ e, de acordo com a comparação dos autores com outros trabalhos da literatura, essa tendência também é observada no desempenho catalítico na síntese do metanol, isto é, os materiais que possuem a maior fração de planos Cu(110) e, portanto, menos coordenados, são aqueles que apresentam maior atividade catalítica.

Por sua vez, Kopac, Lokožar e Hus (2019) estudaram teoricamente a reação de formação de metanol a partir de CO_2 nas superfícies Cu(111) e Cu(533) por meio da teoria de densidade funcional e pela cinética de Monte Carlo e seus resultados demonstraram que a superfície Cu(533) permite que a reação seja mais seletiva ao metanol e que possua um TOF cerca de 4 vezes a ordem de magnitude do plano

Cu(111). Outro ponto de destaque está na observação de que a superfície Cu(533), que estaria presente em maior proporção em partículas menores, promove o caminho reacional em que o H_2COH é intermediário e, por consequência, incrementaria o rendimento a metanol.

Dentre os trabalhos experimentais, Karelovic e Ruiz (2015) avaliaram a sensibilidade da reação em relação à sua estrutura em condições moderadas (7 bar e temperaturas entre 160 e 225 °C) com materiais com diferentes teores de cobre (0,5 a 15 (%m/m) via impregnação úmida) e observaram que a atividade catalítica do material variava em função do tamanho de partícula, o que indicava que a reação é sensível à estrutura do cobre metálico. Nesse trabalho, foram estudados catalisadores com clusters de cobre que variavam de 8,5 a 37,3 nm. Apesar da atividade catalítica nesses materiais ter se mostrado dependente das dimensões do cobre, a taxa de formação de metanol por mol de cobre exposto se mostrou independente do tamanho de partícula por exibir as frequências de turnover estimadas para a formação do metanol similares entre si nos diferentes catalisadores testados. Entretanto, as partículas menores favoreceram a reação de RWGS, tendo os autores associado as seletividades elevadas aos maiores tamanhos de partícula de cobre e que a sensibilidade ao tamanho de partícula era atribuída à reação reversa de deslocamento gás-água (RWGS).

De forma similar, Fujita e colaboradores (2001) estudaram o efeito do tamanho de partícula do Cu na hidrogenação do CO_2 para formação do metanol. Os autores sintetizaram catalisadores com diferentes precursores e formas de pré-tratamento antes das reações e obtiveram partículas cujo tamanhos variavam entre 3,9 e 8,5 nm. Assim como Karelovic e Ruiz (2015), os valores de $\text{TOF}_{\text{Metanol}}$ foram similares no intervalo de tamanho de partícula estudado, todavia, o efeito na reação de RWGS foi o oposto, isto é, as partículas de Cu maiores aumentaram o TOF_{CO} . Dessa forma, a reação de hidrogenação do CO_2 para formação do metanol se mostrou insensível à estrutura, enquanto a reação de RWGS foi sensível à estrutura.

Um dos pontos de contraste surge na pesquisa de Barberis e colaboradores (2022), os quais buscaram compreender o comportamento da reação de hidrogenação do CO_2 a metanol em função do tamanho das partículas de cobre sintetizando catalisadores suportados em um suporte à base de carbono por meio da técnica de impregnação incipiente, alcançando partículas de Cu cujo tamanhos

variaram entre 5 e 20 nm. Os autores verificaram o aumento na frequência de turnover do CO₂ de cerca de 3 vezes com o aumento do tamanho de partícula de cobre de 5 para 13 nm. Entretanto, a seletividade à metanol foi reduzida com o aumento das dimensões das partículas de cobre. Barberis e colaboradores atribuíram esse efeito à menor fração de sítios que favorecem a formação de CO em partículas de cobre menores e isso foi observado na comparação nos valores de TOF para a formação do metanol e do CO: em ambos os casos, o TOF cresceu com o aumento do tamanho de partícula, o que também indicou que havia sensibilidade à estrutura para a formação dos dois produtos, porém esse efeito foi maior para o TOF_{CO}. Além disso, nesse trabalho também foram feitos estudos de DFT para avaliar a relação entre o número de coordenação dos átomos na superfície das partículas de cobre e percebeu-se uma tendência da supressão da RWGS com a diminuição de faces do tipo terraço Cu(100) expostas ao meio reacional e foi sugerido uma forte preferência da formação do metanol nas faces Cu(211) e Cu(110) baseado nas simulações de cobertura da superfície pelo intermediário formiato.

Van den Berg e colaboradores (2016) encontraram constatações semelhantes ao trabalho de Barberis e colaboradores (2022) ao sintetizaram catalisadores de cobre em diferentes suportes (SiO₂, Al₂O₃ e C) por técnicas de impregnação e coprecipitação. Eles obtiveram resultados que mostraram o aumento do TOF do CO₂ e do metanol em partículas de cobre até 8 nm e um comportamento estável em dimensões maiores. Foram propostas duas hipóteses para o fenômeno observado, sendo atribuído a menor atividade catalítica em partículas menores à pequena quantidade relativa de sítios do tipo degrau, os quais os autores relataram a baixa abundância em partículas abaixo de 4 nm e o seu crescimento até cerca de 8 nm, e o outro entendimento se dá na possibilidade de o intermediário formiato envenenar os sítios mais insaturados e a reação predominar sobre os sítios de planos mais coordenados e que sofram menos com essa inibição, como os terraços.

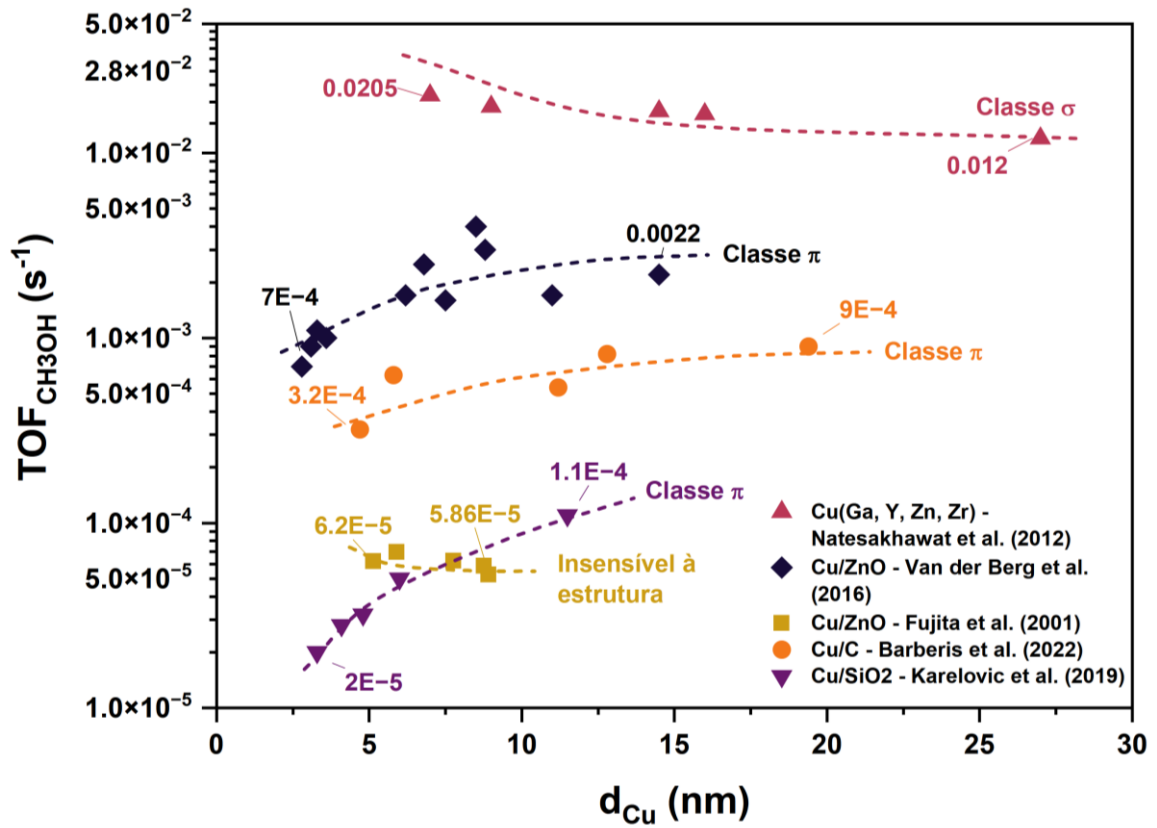
Arena e colaboradores (2007) também fazem parte dos autores que observaram as mesmas tendências experimentais. Em seus estudos, eles prepararam catalisadores de Cu-ZnO/ZrO₂ por um método de coprecipitação reversa sob banho ultrassônico com dispersões de cobre que variavam entre 3 e 58% e encontraram características que sugeriam a sensibilidade à estrutura da reação de hidrogenação do CO₂ com os maiores valores de TOFs sendo estimados nos materiais em que o

cobre estava menos disperso. Outro ponto observado foi a relação linear entre os valores de TOF de formação do metanol e de consumo de CO₂ com o aumento do tamanho de partícula de cobre. Os autores levantam a hipótese de que as menores partículas desse metal podem formar fortes ligações com os intermediários oxigenados (como o formiato, água, hidroxilas, entre outros) e reduzir a atividade dos sítios ativos.

Em contrapartida, Natesakhawat e colaboradores (2012) obtiveram resultados opostos aos grupos anteriores e que concordaram com as simulações de DFT encontradas na literatura. Nesse trabalho, os autores sintetizaram catalisadores a base de cobre por meio da coprecipitação reversa e controlaram o tamanho de partícula desse metal por meio do uso de suportes e promotores, como o zircônio, zinco, gálio e ítrio. Em posse desses materiais, eles demonstraram a sensibilidade à estrutura da reação, sendo que o TOF_{Metanol} e o TOF_{CO₂} exibiram seus valores máximos nos materiais com os menores tamanhos de partícula de Cu.

Essa variedade de resultados e interpretações, que é exemplificada visualmente na Figura 8, destaca as divergências na literatura e que podem ser atribuídas às diferenças nas metodologias de síntese, nos tipos de suporte, nas condições reacionais, e, principalmente, nas abordagens teóricas e experimentais para caracterização da superfície e dos sítios ativos. Dessa forma, a compreensão dessas relações é essencial para o desenvolvimento de catalisadores de cobre mais eficientes e seletivos para a hidrogenação de CO₂ e continua sendo um tema de pesquisa relevante na área da catálise heterogênea.

Figura 8 - Comportamento do TOF relativo à formação de metanol em função do tamanho de partícula para diferentes trabalhos na literatura. As linhas tracejadas foram colocadas de forma arbitrária de modo a facilitar a visualização da tendência dos dados.



Fonte: Autoria própria baseado em Barberis et al. (2022), Fujita et al. (2001), Karelovic et al. (2019), Natesakhawat et al. (2012) e Van der Berg et al. (2016).

3. Objetivos

3.1. Objetivo Geral

- Compreender a relação entre estrutura e atividade catalítica do cobre na hidrogenação de CO₂ para formação do metanol.

3.2. Objetivos Específicos

- Sintetizar catalisadores de Cu/Zr-SBA-15 com tamanhos de partículas de Cu distintos;
- Caracterizar o tamanho das partículas de Cu;
- Identificar os intermediários da reação;
- Avaliar e estudar a influência do tamanho de partícula de cobre na conversão de CO₂ e na seletividade e produtividade de metanol.

4. Metodologia

4.1. Simulação do equilíbrio

As simulações termodinâmicas foram conduzidas com auxílio do software Aspen Plus V14.0. O cálculo do equilíbrio químico e de fases foi realizado por meio da minimização das energias livres de Gibbs do sistema utilizando o bloco RGibbs, ao passo que as estimativas das constantes de equilíbrio foram feitas com o uso do bloco REquil. O modelo termodinâmico de Soave-Redlich-Kwong foi utilizado para calcular as propriedades termodinâmicas dos componentes e as simulações foram feitas considerando os compostos H₂, CO, CO₂, H₂O e CH₃OH e razão molar entre H₂ e CO₂ na alimentação do bloco igual a 3.

4.2. Materiais sintetizados

4.2.1. Suporte Zr-SBA-15

O suporte Zr-SBA-15 foi preparado pelo procedimento descrito por Colmenares-Zerpa e colaboradores (2021). A princípio, foram adicionados 1,2768 g de Oxinitrato de Zircônio IV (Sigma-Aldrich, ZrO(NO₃)₂.xH₂O 99%), 4,0020 g de Pluronic P123 (Sigma-Aldrich, M_n ~5800) e 10 mL de ácido nítrico (QHEMIS, HNO₃ 65% P.A.) a 100 mL de água deionizada sob agitação vigorosa e temperatura de 45 °C, com auxílio de uma chapa de aquecimento. A mistura permaneceu nessas condições durante 2 h para dissolução do surfactante Pluronic P123 e do sal de zircônio e, em seguida, foram adicionados 7,9240 g de Ortossilicato de tetraetila (Sigma-Aldrich, TEOS 98%) gota a gota. Após isso, a solução continuou sob agitação vigorosa e aquecimento a 45 °C durante 24 h. Ao final desse período, a mistura foi transferida para uma autoclave e colocada em uma estufa, na qual houve o tratamento hidrotérmico a 60 °C por 48 h. Assim que o tratamento hidrotérmico terminou, a solução teve seu pH modificado para o valor de 7,5 com a adição de uma solução de hidróxido de amônio e retornou à estufa para um novo tratamento hidrotérmico a 60 °C por 48 h. Depois disso, a mistura foi filtrada, lavada com 150 mL de água deionizada e na sequência com 150 mL de etanol, finalizando o processo com um pH próximo a 7. Em seguida, o sólido foi seco em uma estufa a 100 °C por 24 h e, por fim, foi calcinado a 500 °C por 5 h com uma taxa de aquecimento de 2 °C/min.

4.2.2. Catalisadores suportados em Zr-SBA-15

Os catalisadores foram sintetizados usando o método de impregnação úmida. Para cada catalisador preparado, foram utilizados 40 mL de uma solução $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ contendo a quantidade necessária para alcançar o teor de cobre desejado, variando entre 5 e 30%. Em seguida, 1 g do suporte Zr-SBA-15 foi inserido no balão de fundo redondo contendo a solução anterior. Então, a mistura foi mantida sob rotação em um rotaevaporador a 75 °C com um banho de água durante 1 h para homogeneização. Posteriormente, o sistema foi submetido a vácuo até a evaporação completa do líquido contido no balão. Em seguida, os materiais foram secos a 80 °C em uma estufa durante 24 h e o sólido resultante foi calcinado a 350 °C por 2 h com uma taxa de aquecimento de 2 °C/min sob vazão de 200 ml/min de ar sintético. Em exceção, dois dos catalisadores foram preparados com condições distintas: um deles foi calcinado com taxa de aquecimento de 10 °C/min, e o outro a temperatura de 450 °C. Os materiais receberam a nomenclatura de “x”Cu, em que “x” representa o teor de cobre contido no material. Dois catalisadores contendo 10% (m/m) de cobre (10Cu) foram sintetizados com alterações em suas sínteses: o catalisador denominado 10Cu 10HR teve a taxa de aquecimento de sua calcinação alterada para 10 °C/min, enquanto o catalisador 10Cu 450CT foi calcinado a 450 °C. No intuito de simplificar a compreensão das nomenclaturas dos materiais, estas foram compiladas na Tabela 1.

Tabela 1 - Nomenclatura dos materiais.

Material	Descrição
Zr-SBA-15	Suporte Zr-SBA-15
5Cu	Catalisador Cu/Zr-SBA-15 contendo 5% em massa de cobre calcinado a 350 °C com taxa de aquecimento de 2 °C/min
10Cu 10HR	Catalisador Cu/Zr-SBA-15 contendo 10% em massa de cobre calcinado a 350 °C com taxa de aquecimento de 10 °C/min
10Cu	Catalisador Cu/Zr-SBA-15 contendo 10% em massa de cobre calcinado a 350 °C com taxa de aquecimento de 2 °C/min
10Cu 450CT	Catalisador Cu/Zr-SBA-15 contendo 10% em massa de cobre calcinado a 450 °C com taxa de aquecimento de 2 °C/min
20Cu	Catalisador Cu/Zr-SBA-15 contendo 20% em massa de cobre calcinado a 350 °C com taxa de aquecimento de 2 °C/min
30Cu	Catalisador Cu/Zr-SBA-15 contendo 30% em massa de cobre calcinado a 350 °C com taxa de aquecimento de 2 °C/min

Fonte: Autoria própria.

4.2.3. Materiais de apoio para identificação de bandas na região do infravermelho

Quatro materiais adicionais foram preparados para auxiliar na identificação das bandas das espécies envolvidas nas análises de espectroscopia na região do infravermelho durante a reação de hidrogenação de CO₂, sendo dois deles suportes, SBA-15 e ZrO₂, e dois catalisadores, 10Cu/SBA-15 e 10Cu/ZrO₂, os quais foram sintetizados pela impregnação de cobre nesses dois suportes.

O procedimento de síntese dos suportes seguiu a mesma metodologia descrita na seção 4.2.1, exceto pela alteração na quantidade dos reagentes e da temperatura de tratamento hidrotérmico, em que esta última foi aplicada apenas para o suporte ZrO₂. As mudanças foram feitas de modo a conservar a razão entre a massa de suporte produzido e o surfactante Pluronic P123 e estão compiladas na Tabela 2.

A respeito dos catalisadores 10Cu/SBA-15 e 10Cu/ZrO₂, as sínteses foram planejadas de forma que eles possuísem 10% de cobre e a metodologia empregada foi a mesma descrita na seção 4.2.2.

Tabela 2 - Comparação entre as quantidades de reagentes utilizados em cada síntese e das temperaturas de tratamento hidrotérmico dos suportes Zr-SBA-15, SBA-15 e ZrO₂.

Reagente/Parâmetro	Zr-SBA-15	SBA-15	ZrO ₂
ZrO(NO ₃) ₂ .xH ₂ O (g)	1,2768	0	7,4312
TEOS (g)	7,9240	9,3571	0
H ₂ O (mL)	100,0	100,0	100,0
HNO ₃ 65% (mL)	10,0	10,0	10,0
Pluronic P123 (g)	4,0020	4,0020	4,0020
Temp. de trat. hidrotérmico (°C)	60	60	100

Fonte: Autoria própria.

4.3. Avaliação catalítica

Os catalisadores foram avaliados em uma linha de reação da H.E.L Group preparada para processos em alta pressão. O reator é feito de aço Inox e a linha é acoplada a um cromatógrafo a gás Agilent 8860 equipado com duas colunas empacotadas em série, Hayesep Q e Molesieve 5A, conectadas a um detector de condutividade térmica (TCD, do inglês *Thermal Conductivity Detector*) e uma coluna capilar HP Plot Q conectada a um detector de ionização em chama (FID, do inglês *Flame Ionization Detector*).

Os catalisadores foram expostos a um pré-tratamento em atmosfera redutora de 50 ml/min de H₂ e 300 °C durante 1 h para sua ativação. As condições de redução foram determinados com bases nos resultados de redução à temperatura programada dos catalisadores, visando a completa redução do cobre nos materiais. Por sua vez, a reação aconteceu a 30 bar e 250 °C, com uma velocidade espacial de 9600 mL/h.g_{cat} e com alimentação de uma mistura de CO₂, H₂ e N₂ na proporção de 0,225:0,675:0,100 (H₂/CO₂ = 3). A vazão volumétrica total empregada foi de 40 mL/min, em condições ambientes, e a massa de catalisador foi de 250 mg. De forma sucinta, além de serem fisicamente realizáveis no equipamento disponível, essas condições foram escolhidas de modo a se aproximar da literatura citada nesse

trabalho e também são justificadas pela termodinâmica, como será discutido na seção de resultados.

Para o cálculo da conversão de CO₂ e seletividade dos produtos, foram adotadas as Equações 6 a 9.

$$\text{Conversão de CO}_2: \quad X_{CO_2} = \frac{F_{CO_2}^0 - F_{CO_2}}{F_{CO_2}^0} \quad (6)$$

$$\text{Seletividade a metanol:} \quad S_{CH_3OH} = \frac{F_{CH_3OH}}{F_{CO_2}^0 - F_{CO_2}} \quad (7)$$

$$\text{Seletividade a CO:} \quad S_{CO} = \frac{F_{CO}}{F_{CO_2}^0 - F_{CO_2}} \quad (8)$$

$$\text{Seletividade a dimetil éter:} \quad S_{DME} = 100\% - S_{CH_3OH} - S_{CO} \quad (9)$$

em que X_{CO_2} representa a conversão de CO₂, S_i a seletividade do composto i ($i = CH_3OH, CO$ ou DME), F_i^0 a vazão molar do composto i (CO₂) na entrada do reator e F_i a vazão molar do composto i ($i = CO, CO_2$ ou CH₃OH) na saída do reator.

A obtenção das composições do efluente (F_i) do reator foi feita seguindo a metodologia do padrão interno, em que se utilizou o nitrogênio como padrão interno das análises e os compostos calibrados foram o CO₂, CO, CH₄, H₂ e CH₃OH.

Os cálculos da frequência de turnover (TOF) para a conversão de CO₂ e para a produção de CH₃OH e CO seguiram as fórmulas expostas nas Equações 10 a 12.

$$TOF_{CO_2} = \frac{F_{CO_2} * X_{CO_2} * MW_{Cu}}{D * m_{Cu}} \quad (10)$$

$$TOF_{CH_3OH} = \frac{F_{CO_2} * X_{CO_2} * S_{CH_3OH} * MW_{Cu}}{D * m_{Cu}} \quad (11)$$

$$TOF_{CO} = \frac{F_{CO_2} * X_{CO_2} * S_{CO} * MW_{Cu}}{D * m_{Cu}} \quad (12)$$

em que MW_{Cu} é a massa molar do cobre, m_{Cu} a massa de cobre no catalisador utilizado na reação e D a dispersão de cobre calculada pela técnica de decomposição de N₂O.

4.4. Caracterizações dos catalisadores

4.4.1. Difração de Raios X (DRX)

A técnica de DRX foi utilizada para identificar a estrutura cristalina dos materiais através de efeitos de interferência causados pelo espalhamento de radiações

eletromagnéticas do tipo raios X. Os ensaios foram realizados usando um difratômetro Rigaku MiniFlex 600 com radiação Cu K α e com operação a 40 kV e 15 mA em uma faixa de 2 θ de 5 a 80 ° com um passo de 0,05 ° e uma velocidade de varredura de 10 °/min.

Os materiais também foram avaliados em sua forma reduzida. Para tanto, eles foram reduzidos ex-situ de forma análoga à redução realizada previamente à reação e, em seguida, os catalisadores foram passivados com fluxo 50 mL/min de argônio a temperatura ambiente para oxidação controlada da superfície das partículas de cobre. Ao final dessa etapa, os materiais foram prontamente levados ao equipamento de difração de raios X para a realização do ensaio de difração.

Dentre as possíveis características que podem ser obtidas pela técnica de DRX, encontra-se o tamanho médio de cristalito (d_m) estimado pela equação Scherrer, mostrada na Equação 13, por meio dos picos observados nos difratogramas.

$$d_m = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (13)$$

em que K é constante de forma das partículas (K = 0,9 para partículas esféricas), λ é o comprimento de onda da radiação emitida ($\lambda = 0,154178$ nm), θ é o ângulo de incidência (ângulo de Bragg) e β é a largura do pico a meia altura (em radianos).

Para os catalisadores calcinados, a equação de Scherrer foi aplicada para o plano (111) do CuO localizado em 2 θ igual a 38,7°, ao passo que para os catalisadores reduzidos e pós-reação, a estimativa de diâmetro de cristalito foi feita para o plano (111) do Cu observado em 2 θ igual 43,3°.

4.4.2. Fisissorção de Nitrogênio

O método de B.E.T. e B.J.H foi aplicado para determinar as propriedades texturais dos materiais, como a área superficial específica, o volume e o diâmetro médio de poros. Essas técnicas consistem na aplicação de modelos teóricos para obter tais propriedades a partir das curvas de fisissorção de um gás inerte na superfície dos materiais. Os experimentos foram realizados em um analisador Anton Paar Autosorb 6200, em que a adsorção e dessorção de N₂ foram determinadas a -196 °C. Antes das medições de fisissorção de N₂, as amostras foram tratadas sob vácuo a 200 °C por 2 h.

4.4.3. Redução à Temperatura Programada (TPR-H₂)

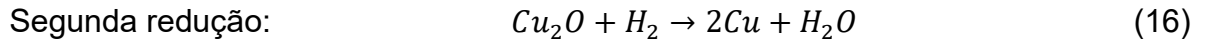
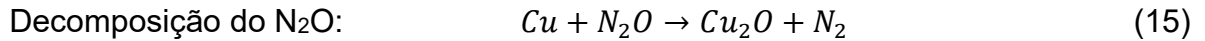
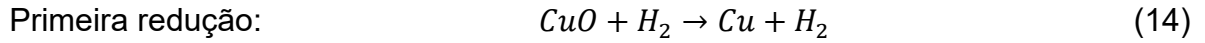
A técnica de TPR (do inglês, *Temperature Programmed Reduction*) sob fluxo de H₂ como atmosfera redutora foi empregada para a obtenção dos perfis de redução dos materiais. Essa caracterização permite identificar as fases redutíveis presentes, bem como estabelecer as condições de redução a serem aplicadas durante a ativação in situ do catalisador. Os experimentos de TPR-H₂ foram feitos no equipamento Micromeritics AutoChem II 2920 em que, inicialmente, aproximadamente 50 mg da amostra é aquecida sob uma vazão de 50 mL/min de N₂ a 10 °C/min até 200 °C, permanecendo por 30 min nesta temperatura. Em seguida, a amostra é resfriada até a temperatura ambiente e, então, o gás N₂ é trocado para 50 mL/min de 10% H₂/N₂ e a amostra é aquecida a 5 °C/min até 350 °C para redução das amostras. O consumo de H₂ foi registrado por um detector de condutividade térmica.

4.4.4. Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

A microscopia eletrônica de transmissão é uma técnica baseada na incidência de um feixe de elétrons sobre uma amostra fina. A transmissão desse feixe promove a interação dos elétrons com o material, permitindo a obtenção de imagens que auxiliam na determinação da morfologia do catalisador, do tamanho das partículas e de outras características relevantes para o estudo. A caracterização foi realizada em um microscópio eletrônico de transmissão Thermo Fisher Scientific Talos Cold FEG, localizado no Laboratório de Caracterização Estrutural da Universidade Federal de São Carlos (LCE-UFSCar), operado com tensão de aceleração de 200 kV.

4.4.5. Decomposição de N₂O

A dispersão e o tamanho médio de partícula do cobre podem ser estimados pela decomposição do óxido nitroso (N₂O). O procedimento consiste em uma etapa de redução do catalisador com hidrogênio (Equação 14), seguida da exposição a um fluxo de N₂O para oxidação do cobre metálico superficial a óxido cuproso (Cu₂O), como exposto na Equação 15. Na sequência, as amostras são resfriadas e uma etapa de redução à temperatura programada com H₂ é realizada para retornar o Cu₂O da superfície à cobre metálico, conforme Equação 16. Em posse da quantidade de H₂ consumida nessas duas etapas de redução, é possível estimar a dispersão do cobre e o tamanho médio de partícula desse metal.



Para a realização dessa caracterização, foram utilizados cerca de 15 mg de amostra. O material foi submetido a um pré-tratamento a 200 °C sob vazão de 30 mL/min de N_2 para dessorção de compostos em sua superfície. Após isso, o catalisador foi resfriado até 50 °C e, então, reduzido em uma primeira etapa com 10 mL/min de H_2 e com taxa de aquecimento de 10 °C/min até alcançar 350 °C. Na sequência, o material foi resfriado até atingir 60 °C e o gás foi alterado para o 10% N_2O/N_2 , cuja vazão foi de 10 mL/min e duração conforme discutido posteriormente nessa seção. A última etapa envolveu a redução do material na mesma condição de redução do cobre identificada anteriormente. O consumo de H_2 nas etapas de redução foi determinado pela utilização de um TCD.

Dado que a quantidade de hidrogênio consumida nas etapas de redução são proporcionais às áreas dos picos observados no detector de condutividade térmica, as quantidades de cobre reduzido podem ser determinadas pelas estequiometrias das reações envolvidas (Equações 14 e 16). Portanto, pode-se correlacionar as áreas de cada etapa de redução (A_{TCD}) com a quantidade de cobre superficial ($n_{Cu(Superfície)}$) e cobre total da amostra ($n_{Cu(Total)}$), obtendo-se, então, a dispersão (D) conforme a Equação 17.

$$D (\%) = \frac{n_{Cu(Superfície)}}{n_{Cu(Total)}} * 100\% = \frac{2 * A_{TCD} (2^o TPR)}{A_{TCD} (1^o TPR)} * 100\% \quad (17)$$

Embora diversos trabalhos na literatura assumam que a oxidação provocada pelo uso de N_2O (Equação 14) ocorra apenas nos átomos superficiais de cobre (Karelovic; Ruiz, 2015; Meng et al., 2012; Santana et al., 2022), Sato e colaboradores (2000) mostraram que os átomos de cobre bulk também são oxidados por um processo difusivo e a dispersão aparente calculada segue uma relação linear com a raiz quadrada do tempo de exposição ao gás N_2O . Esses autores concluíram que a metodologia adequada para calcular a dispersão real de cobre envolve a execução de diversos experimentos com um mesmo material utilizando diferentes tempos de exposição ao gás N_2O . Em seguida, o cálculo da dispersão aparente (D^*) é realizado em cada um dos tempos de oxidação por N_2O (t) e o coeficiente linear do ajuste linear dos pontos $D^* \cdot t^{1/2}$ representa a real dispersão de cobre do material estudado.

Ressalta-se que os autores explicitaram a necessidade da utilização de amostras frescas para cada ensaio executado. Nesse sentido, neste trabalho cada catalisador foi testado com cinco durações distintas da etapa de oxidação por N₂O, sendo os tempos usados iguais a 1, 4, 9, 16 e 25 min.

O tamanho médio das partículas de cobre (d_{Cu}) foi estimado pela Equação 18 supondo que seus formatos são hemisféricos (Karelavic; Ruiz, 2015).

$$d_{Cu} = \frac{6MW_{Cu}}{D\rho\sigma N_0} \times 10^9 \quad (18)$$

em que d_{Cu} representa o diâmetro médio das partículas de cobre (em nm), MW_{Cu} é a massa molecular do Cu (63,546 g/mol), D é a dispersão (em fração) do cobre, ρ é a densidade do metal cobre (8,94 g/cm³), σ é a área ocupada pela superfície de um átomo de cobre (6,85 Å²/átomo) e N_0 é a constante de Avogadro.

Em posse do diâmetro da partícula e da consideração de que a partícula é hemisférica, uma outra característica possível de ser obtida é a área superficial metálica específica (AE_{Cu}). A Equação 19 permite sua obtenção e é exibida na sequência:

$$AE_{Cu} = \frac{6}{d_p\rho} * \frac{w_{Cu}}{w_{Cat}} \quad (19)$$

em que w_{Cu}/w_{Cat} é a fração mássica de cobre no catalisador.

4.4.6. Espectroscopia de refletância difusa na região do infravermelho (DRIFTS)

A espectroscopia de refletância difusa na região do infravermelho (DRIFTS, do inglês *Diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy*) é uma ferramenta que pode ser usada para estudar superfícies de catalisadores, principalmente em reações heterogêneas. Por meio da radiação infravermelha que é incidida sobre a superfície do material e parcialmente refletida de forma difusa, ela permite a análise dos modos vibracionais de moléculas adsorvidas na superfície de um catalisador por meio das interações entre a luz infravermelha e as vibrações moleculares e ligações químicas existentes no material. De forma geral, o DRIFTS é útil para investigar interações entre reagentes e catalisadores, permitindo a identificação de intermediários e produtos da reação, além de monitorar a ativação de reagentes e a desativação do catalisador.

Os experimentos de DRIFTS foram realizados em um espectrofotômetro Nicolet 4700 Nexus FT-IR da Thermo Fischer Scientific com detector MCT criogênico e uma célula comercial Harrick de DRIFTS para altas temperaturas. O domo utilizado possui janelas de CaF_2 e a extensão de número de onda das análises variou de 4000 a 1000 cm^{-1} . O software OMNIC 9 da *Thermo Fisher Scientific Inc.* foi utilizado para coleta dos espectros.

4.4.6.1. Adsorção de CO

Nos experimentos de adsorção de CO, os espectros foram coletados com 64 varreduras e resolução de 8 cm^{-1} . Primeiramente, o material foi reduzido sob atmosfera de hidrogênio (40 mL/min), usando uma rampa de aquecimento de 10 °C/min e duração de 1 h ao atingir a temperatura de 300 °C . Ao término dessa etapa, a vazão de H_2 foi mantida e a amostra foi resfriada até a temperatura ambiente. Em seguida, o fluxo de H_2 foi alterado para uma mistura de 10% CO/He com vazão de 10 mL/min durante 20 min e, na sequência, o sistema foi submetido a uma etapa de dessorção sob fluxo de hélio (20 mL/min) por 1 h. O emprego de hélio para a dessorção se deu a fim de minimizar possíveis alterações na linha de base do experimento, visto que o gás CO disponível já estava diluído em He. Por fim, realizou-se a dessorção do CO adsorvido sobre o catalisador, elevando a temperatura gradualmente em intervalos de 50 °C com uma rampa de aquecimento de 10 °C/min e aguardando a estabilização do sistema a cada ponto avaliado antes da nova modificação de temperatura.

4.4.6.2. Adsorção de CO₂

Para os ensaios de adsorção de CO_2 , os espectros foram obtidos utilizando 64 varreduras e resolução de 8 cm^{-1} . Os materiais foram reduzidos com uma rampa de aquecimento de 10 °C/min com vazão de H_2 de 40 mL/min até atingir 300 °C e, então, permaneceram nessa condição durante 1 h. Ao final dessa etapa, os materiais foram resfriados até a temperatura ambiente e os fluxos dos gases foram trocados para uma mistura de 10 mL/min de CO_2 e 30 mL/min de Ar, situação que se manteve durante 3 h. Em seguida, a etapa de dessorção de CO_2 teve início com a interrupção da vazão de CO_2 e aumento da vazão de argônio para 40 mL/min. A dessorção em temperatura ambiente se manteve por 30 min e, então, a temperatura foi elevada em intervalos de

50 °C e rampa de 10 °C/min , com a coleta dos espectros sendo prontamente feita quando a temperatura alvo era atingida. Assim que o espectro era coletado, a temperatura do sistema já era modificada para o próximo ponto, repetindo esse ciclo até que a temperatura de 300 °C fosse alcançada.

4.4.6.3. Adsorção de Ácido Fórmico (HCOOH)

As análises de adsorção de ácido fórmico foram feitas com espectros coletados com 64 varreduras e resolução de 4 cm⁻¹. Os materiais foram reduzidos assim como descrito na seção 4.4.6.1 e ao final desse processo, o sistema foi resfriado até a temperatura ambiente. Empregou-se vazões durante a redução de 30 mL/min de H₂ e 70 mL/min de Ar e ao final da redução a vazão foi modificada para 100 mL/min de Ar puro. Ao atingir a temperatura ambiente, com auxílio de uma seringa de 5 mL coletou-se parte da região gasosa de um vial contendo ácido fórmico e o conteúdo foi injetado no sistema de análise por meio de uma conexão com septo que era conectada à linha de gás à montante da célula do infravermelho, conforme apresentado na Figura 9. As injeções foram repetidas até que as bandas observadas nos espectros coletados não se alterassem significativamente.

Figura 9 – Espectrômetro de infravermelho utilizado nos experimentos. Em destaque (vermelho): arranjo experimental para injeção de compostos voláteis com uso de seringa.



Fonte: Acervo pessoal.

Ao fim da etapa de adsorção à temperatura ambiente, a dessorção pode ser iniciada ao elevar a temperatura (10 °C/min) em intervalos regulares até a temperatura de 250 °C, sendo os espectros coletados logo que as temperaturas de interesse eram alcançadas.

4.4.6.4. Adsorção de Metanol (CH₃OH)

Os experimentos de adsorção de metanol foram similares aos de adsorção de ácido fórmico, exceto os fluxos envolvidos nas etapas de adsorção e dessorção. Analogamente, os materiais foram reduzidos conforme exposto na seção 4.4.6.1, com as vazões de 30 mL/min de H₂ e 70 mL/min de Ar. Após isso, essa composição de gases foi mantida para que o ambiente redutor evitasse a transformação das espécies metóxi adsorvidas em formiatos adsorvidos e o sistema foi resfriado até a temperatura ambiente. Em seguida, vapor de metanol foi coletado de um vial e injetado na linha do equipamento de infravermelho até que a intensidade das bandas que surgiram não variasse mais. Então, o processo de dessorção foi iniciado pela elevação da temperatura com uma rampa de 10 °C/min e pela coleta dos espectros nas temperaturas almejadas, até atingir a última temperatura de estudo, que era 250 °C.

4.4.6.5. Modulação-Excitação (ME-PSD-DRIFTS)

A técnica de Modulação-Excitação com Detecção Sensível à Fase (ME-PSD, do inglês *Modulation Excitation with Phase-Sensitive Detection*) pode ser empregada em experimentos de DRIFTS para avaliar o comportamento das bandas de diversas espécies na região do infravermelho perante uma perturbação controlada e periódica de um dos reagentes. Conforme o procedimento descrito por Srinivasan e colaboradores (2019), após o processamento dos dados obtidos no domínio do tempo por meio de transformadas de Fourier, novos conjuntos de dados no domínio de frequências e de fases podem ser obtidos. Esses novos resultados permitem filtrar ruídos experimentais e espécies espectadoras presentes no material, identificar prováveis espécies participantes de reações e fornecer informações úteis quanto à cinética dessas espécies.

Adicionalmente, a energia de ativação aparente dinâmica de uma espécie pode ser calculada por meio de relações derivadas da transformada de Fourier e dos parâmetros obtidos experimentalmente. A partir da fase adquirida pela análise de PSD

(Φ) e da frequência angular da modulação definida para o experimento (ω), é possível estimar o tempo característico da espécie (τ) considerando um modelo cinético de primeira ordem por meio da Equação 20.

$$\tan(\varphi) = \omega\tau \quad (20)$$

Dado que o tempo característico da espécie corresponde ao inverso da constante cinética ($k(T)$), tem-se as relações descritas pela Equação 21:

$$k(T) = \frac{1}{\tau} = \frac{\omega}{\tan(\varphi)} \quad (21)$$

Por fim, a partir da equação de Arrhenius linearizada, exposta na Equação 22, e a execução de experimentos em diferentes temperaturas, pode-se obter a energia de ativação aparente dinâmica da espécie avaliada por meio do coeficiente angular da curva ajustada dos pontos experimentais.

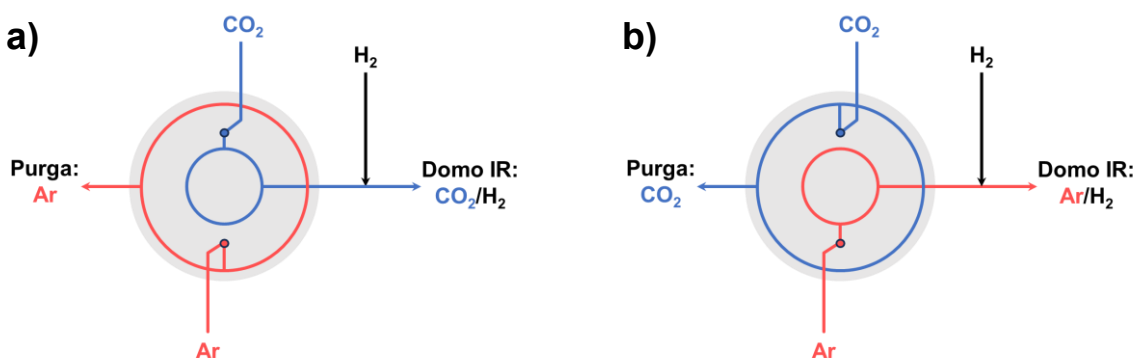
$$\ln(k(T)) = \ln\left(\frac{\omega}{\tan(\varphi)}\right) = \ln(A) - \frac{E_{app}}{RT} \quad (22)$$

em que A é o fator pré-exponencial, E_{app} é a energia de ativação aparente, R é a constante universal dos gases e T é a temperatura do ponto avaliado.

Para este trabalho, os experimentos de ME-PSD-DRIFTS tiveram como foco o estudo *operando* da reação de hidrogenação do CO₂. Para tanto, os experimentos tiveram início com a redução do material, a partir da temperatura ambiente até 300 °C com uma rampa de aquecimento de 10 °C/min e vazões de 30 mL/min de H₂ e 70 mL/min de Ar. Como os catalisadores seriam testados em três temperaturas diferentes, 180, 250 e 300 °C, ao final de 1 h de redução a 300 °C a temperatura do sistema foi reduzida para 180 °C para que, então, a vazão fosse alterada para as vazões de 10 mL/min de CO₂, 30 mL/min de H₂ e 60 mL/min de Ar. A mudança dos gases foi feita com auxílio de uma válvula multiposição Valco VICI, que no sistema instalado fazia a alternância entre 10 mL/min de Ar e 10 mL/min de CO₂, como pode ser observado pelas diferentes configurações na Figura 10. Os catalisadores permaneceram nessa condição durante 4 h para que alcançassem uma situação próxima ao estado estacionário. Em seguida, a função *series* do software OMNIC foi utilizada para a coleta de espectros de forma automatizada com parâmetros de coleta de 16 varreduras e resolução de 8 cm⁻¹ e, assim que a *series* foi iniciada, acionou-se o sistema da válvula Vici para a troca periódica dos gases da alimentação, sendo que o período de cada ciclo de modulação foi de 100 s, sendo 50 s com vazões de 10/30/60

mL/min ($\text{CO}_2/\text{H}_2/\text{Ar}$) e 50 s com vazões de 30/70 (H_2/Ar) mL/min. O experimento de modulação foi realizado por 2400 s, totalizando 24 ciclos de 100 s. Logo ao final desse teste, a temperatura foi elevada para 250 °C com vazões de 10/30/60 mL/min ($\text{CO}_2/\text{H}_2/\text{Ar}$) e os materiais permaneceram nessa condição por 1 h até atingirem condições próximas ao estado estacionário. A partir disso, o procedimento do processo de modulação se repetiu e, ao término, a temperatura foi elevada para 300 °C para o último experimento de modulação, que ocorreu da mesma forma descrita anteriormente.

Figura 10 - Representação ilustrativa das posições da Válvula VICI durante o experimento de modulação-excitação: a) posição correspondente à ligação do caminho do reagente CO_2 ao domo do sistema de infravermelho e b) posição correspondente à ligação do caminho do gás inerte Ar ao domo do sistema de infravermelho



Fonte: Autoria própria.

4.4.6.6. Uso de inteligência artificial

Neste trabalho, foram utilizadas as ferramentas Gemini 3.1 Flash (Google, 2026) e ChatGPT 5.5 Instant (OpenAI, 2026) para melhorar a fluidez e revisar a gramática de alguns trechos pertencentes à seção de revisão bibliográfica e à seção de resultados e discussão. O prompt utilizado para este fim em ambas as ferramentas era o seguinte: “Revise a gramática e melhore a fluidez do seguinte trecho: [texto desenvolvido pelo autor]”.

Além disso, utilizou-se o Gemini 3.1 Flash para a geração da Figura 5 via modelo Nano Banana 2 mediante prompt “Create a model (in the form of an image) of possible defects (kinks, adatoms, terrace, vacancy, steps and adatoms) on a single-crystal surface. The model can be simple.”.

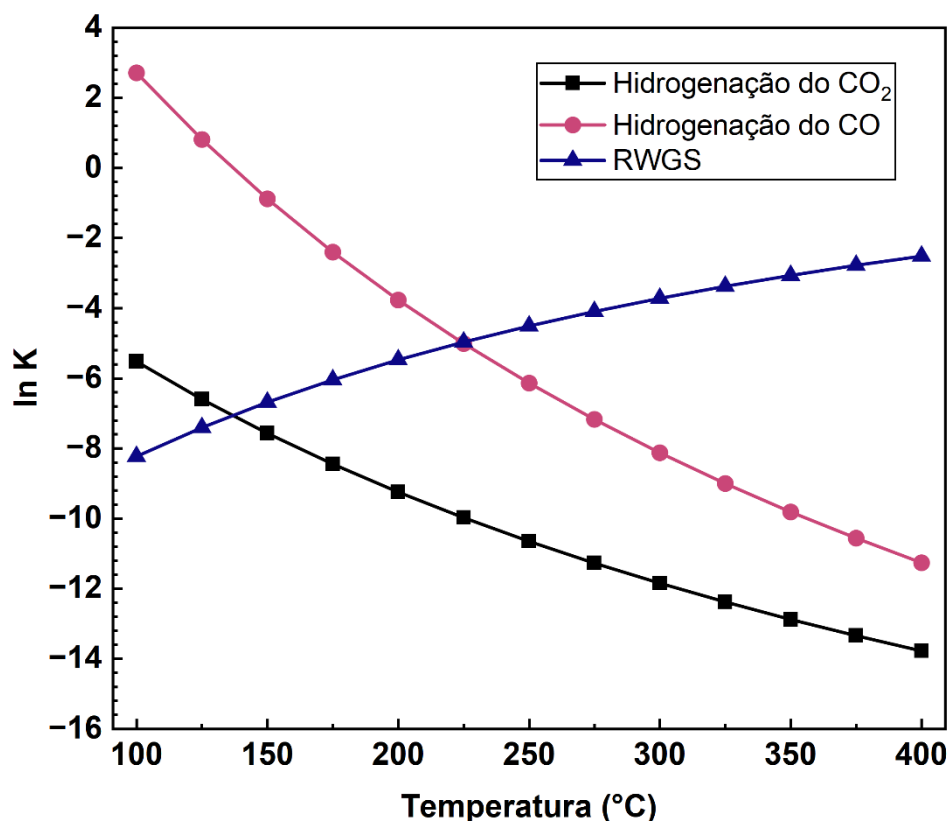
Todo o conteúdo gerado foi posteriormente revisado criticamente, validado e adaptado pelo autor, que assume integral responsabilidade pelas informações e interpretações apresentadas neste trabalho.

5. Resultados e discussão

5.1. Equilíbrio termodinâmico

O equilíbrio termodinâmico do sistema de hidrogenação do CO_2 para formação do metanol foi simulado no software Aspen Plus e a Figura 11 exibe o comportamento das constantes de equilíbrio das reações tipicamente envolvidas na formação de metanol (Equações 1 a 3). As reações de formação de metanol, isto é, a hidrogenação do CO e a do CO_2 , tem suas constantes de equilíbrio favorecidas em baixas temperaturas visto que são reações exotérmicas, ao oposto da reação RWGS, que é beneficiada pela elevação da temperatura dado sua característica endotérmica.

Figura 11 - Constantes de equilíbrio das reações de hidrogenação de CO e CO_2 e RWGS em função da temperatura.

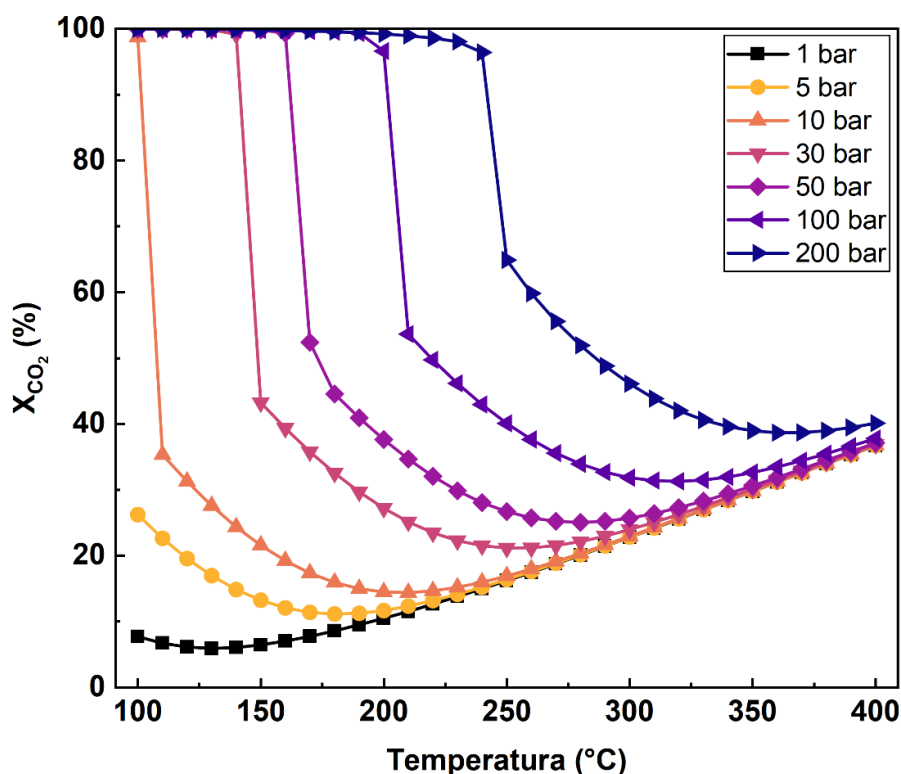


Fonte: Autoria própria.

No que tange à conversão de equilíbrio do CO_2 na reação, a Figura 12 mostra os efeitos de pressão e temperatura nessa variável na condição em que a razão molar

H₂:CO₂ da alimentação do sistema reacional é igual a 3. Essa razão corresponde à razão estequiométrica da hidrogenação do CO₂ na síntese do metanol e é amplamente estudada na literatura (Jiang et al., 2020; Ren et al., 2022; Sancho-Sanz et al., 2023).

Figura 12 - Conversão de CO₂ (X_{CO_2}) no equilíbrio em função da temperatura e pressão do sistema (Razão H₂/CO₂ = 3).



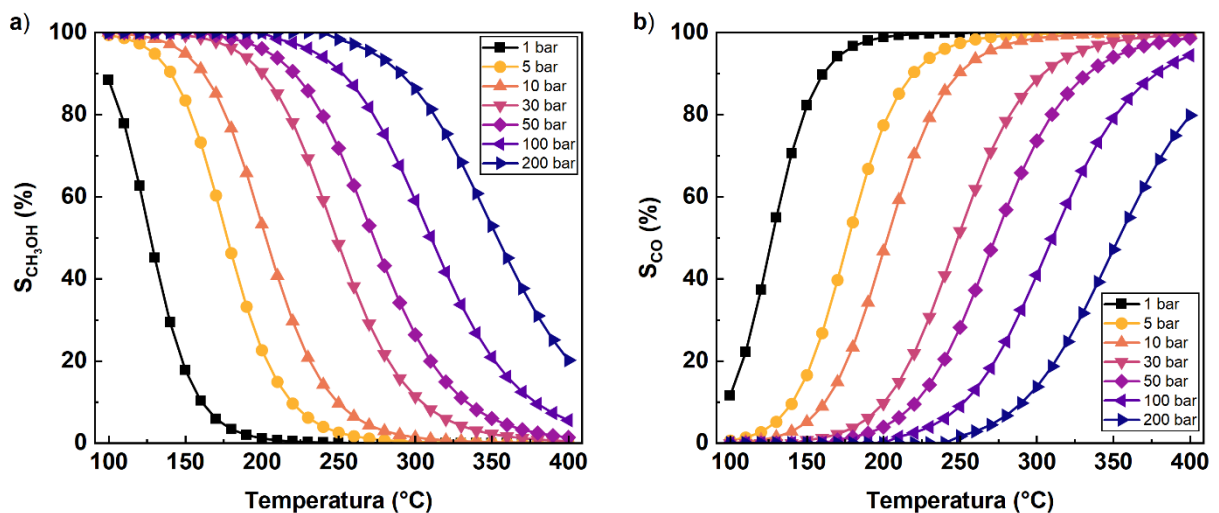
Fonte: Autoria própria.

Observa-se que em todos os cenários simulados há um intervalo de temperatura em que a conversão de CO₂ decresce e, em seguida, aumenta. Como apontado na Figura 11, isso é explicado pela predominância das reações de hidrogenação de CO e de CO₂ a metanol em baixas temperaturas devido às suas naturezas exotérmicas e do domínio da reação de RWGS em temperaturas mais elevadas. A pressão também é uma variável da reação que exerce influência na conversão dos reagentes, pois as reações de formação do metanol envolvem a redução do número total de mols do sistema, o que pode ser observado pela estequiometria dessas reações e, assim, o aumento da pressão é acompanhado da elevação da conversão de equilíbrio desse reagente até cerca de 400 °C. Contudo,

em temperaturas mais altas a conversão de CO_2 tende a convergir em todas as simulações, uma vez que o efeito da pressão é atenuado em virtude da RWGS ser a reação preponderante no sistema e possuir uma relação equimolar entre reagentes e produtos. Acima de $400\text{ }^\circ\text{C}$, as pequenas diferenças de conversão entre os diferentes cenários de pressão podem ser atribuídas às reações de formação do metanol que continuam ocorrendo em menor extensão. Outro ponto em destaque são os intervalos notáveis em que há a diminuição acentuada da conversão de equilíbrio com o aumento da temperatura e que são percebidos em diferentes pressões. Isso está associado à condensação da água e do metanol formados nas reações e que, por consequência, deslocam o equilíbrio no sentido de formação dos produtos (Stangeland et al., 2018).

No que diz respeito às seletividades a CH_3OH e CO , conforme discutido anteriormente e apresentado na Figura 13a e na Figura 13b, a característica termodinâmica dessas reações faz com que em temperaturas mais baixas e pressões mais altas o CH_3OH seja produzido de forma seletiva. Nas condições industriais, isto é, entre 200 e $300\text{ }^\circ\text{C}$ e 50 a 100 bar, as seletividades a metanol no equilíbrio podem variar de cerca de 30% até 100% (Fiedler et al., 2000).

Figura 13 - Seletividades a: a) metanol ($S_{\text{CH}_3\text{OH}}$) e b) CO (S_{CO}) em função da temperatura e pressão do sistema (Razão $\text{H}_2/\text{CO}_2 = 3$).



Fonte: Autoria própria.

Dessa forma, a escolha das condições reacionais adotadas neste trabalho, particularmente a temperatura e a pressão, foi fundamentada em critérios termodinâmicos de equilíbrio. A utilização de uma pressão moderada, de 30 bar, e dentro das limitações experimentais favorece a formação de metanol. A temperatura de 250 °C, por sua vez, foi selecionada como um valor intermediário que promove um balanço entre a cinética da reação e o equilíbrio termodinâmico: temperaturas mais elevadas favorecem a formação de CO, enquanto temperaturas mais baixas, embora termodinamicamente mais favoráveis ao metanol, resultam em taxas reacionais reduzidas. Além disso, essas condições são amplamente utilizadas na literatura, o que facilita a comparação entre este e outros trabalhos (Jiang et al., 2020; Ren et al., 2022; Sancho-Sanz et al., 2023).

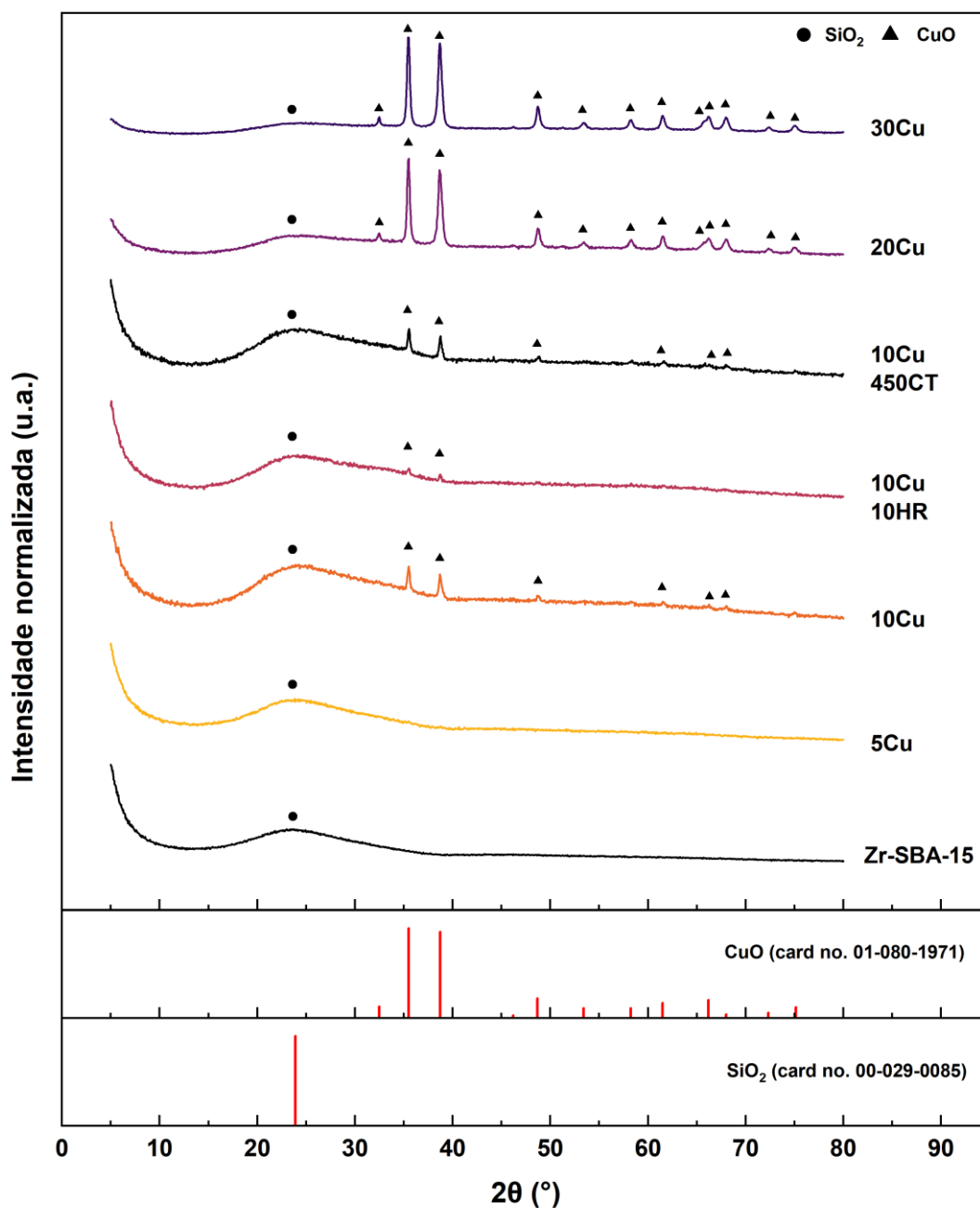
5.2. Difração de Raios X (DRX)

As fases cristalinas dos catalisadores calcinados, reduzidos e pós-reação foram avaliadas pelos ensaios de DRX no intervalo de 2θ de 5 a 80 ° e estão expostas nas Figuras 14 a 16. A Figura 14 mostra os difratogramas de raios X dos catalisadores calcinados com suas intensidades normalizadas pelo sinal de maior intensidade no intervalo de medição. Observa-se que o difratograma do catalisador 5Cu se assemelhou ao suporte Zr-SBA-15, o qual exibe apenas o pico referente à fase amorfa da sílica presente no suporte em 2θ igual a 23,9°. A ausência dos picos de óxido de cobre nesse material sugere que o cobre está altamente disperso no suporte, possuindo pequeno tamanho de cristalito (Tu et al., 2006). Por sua vez, para o restante dos catalisadores, o aumento do teor de cobre é acompanhado da intensificação da resposta obtida no difratograma para 2θ em 32,5, 35,5, 38,7, 48,7, 53,4, 58,2, 61,5, 66,2, 68,0, 72,3 e 75,1°, que são os picos de difração associados ao óxido de cobre (CuO), conforme observado na ficha cristalográfica ICDD nº 01-080-1971.

Quando se compara os materiais que possuem o mesmo teor de cobre (10Cu, 10Cu 10HR e 10Cu 450CT), nota-se que o catalisador 10Cu 10HR exibe os picos em 35,5 e 38,7° com intensidades muito próximas à linha de base, apontando que o aumento da taxa de aquecimento na etapa de calcinação pode ter promovido a dispersão do cobre no suporte, embora alguns trabalhos na literatura apontem o efeito oposto nessa condição (Fujita et al., 2001). Por outro lado, visto que o único parâmetro modificado nesse material foi a rampa de aquecimento, o tempo total de calcinação,

que inclui o tempo de elevação da temperatura e o tempo permanecido em 350 °C, foi menor nesse material e sugere que o tempo mais longo de calcinação dos catalisadores 10Cu e 10Cu 450CT possa ter ocasionado a sinterização de suas partículas de cobre.

Figura 14 - Difratogramas de Raios X normalizados dos catalisadores calcinados.

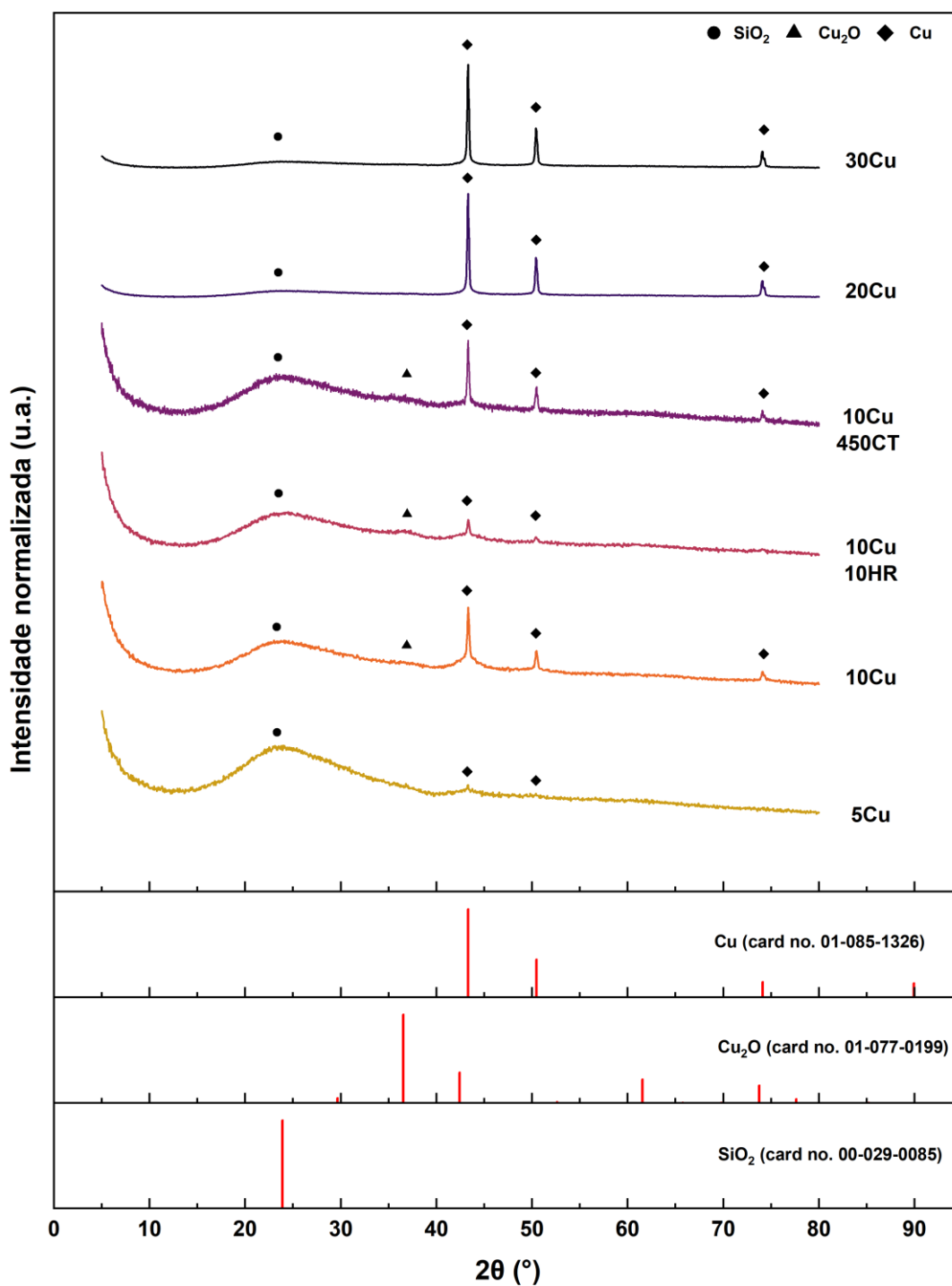


Fonte: Elaborado pelo autor a partir de dados experimentais obtidos neste trabalho e de padrões cristalográficos do ICDD (International Centre for Diffraction Data).

Como visto na Figura 15, os catalisadores após serem reduzidos e passivados apresentaram os picos relativos ao cobre metálico (Cu^0) em 2θ igual a 43,3, 50,4 e 74,1° (ICDD card no. 01-085-1326), constatando a redução das espécies CuO presentes nos materiais calcinados. Verifica-se que há a presença de um pico de difração pouco intenso do cobre metálico no catalisador 5Cu, embora não tenha sido constatado picos referentes ao CuO no material calcinado, o que é um indício de que as partículas de cobre desse material sofreram um processo de sinterização durante a redução. Além disso, nos catalisadores 10Cu, 10Cu 10HR e 10Cu 450CT foi notado a existência de picos de difração com baixa intensidade em 2θ igual a 36,9° que coincidem com o do óxido cuproso (Cu_2O) (ICDD card no. 01-077-0199) e que podem ser explicados como a redução incompleta do óxido de cobre do material calcinado devido ao pequeno tamanho das partículas de cobre (Osmari et al., 2024) ou à oxidação parcial do cobre reduzido, haja vista que após a redução o material foi exposto ao oxigênio da atmosfera durante sua transferência até o equipamento de DRX.

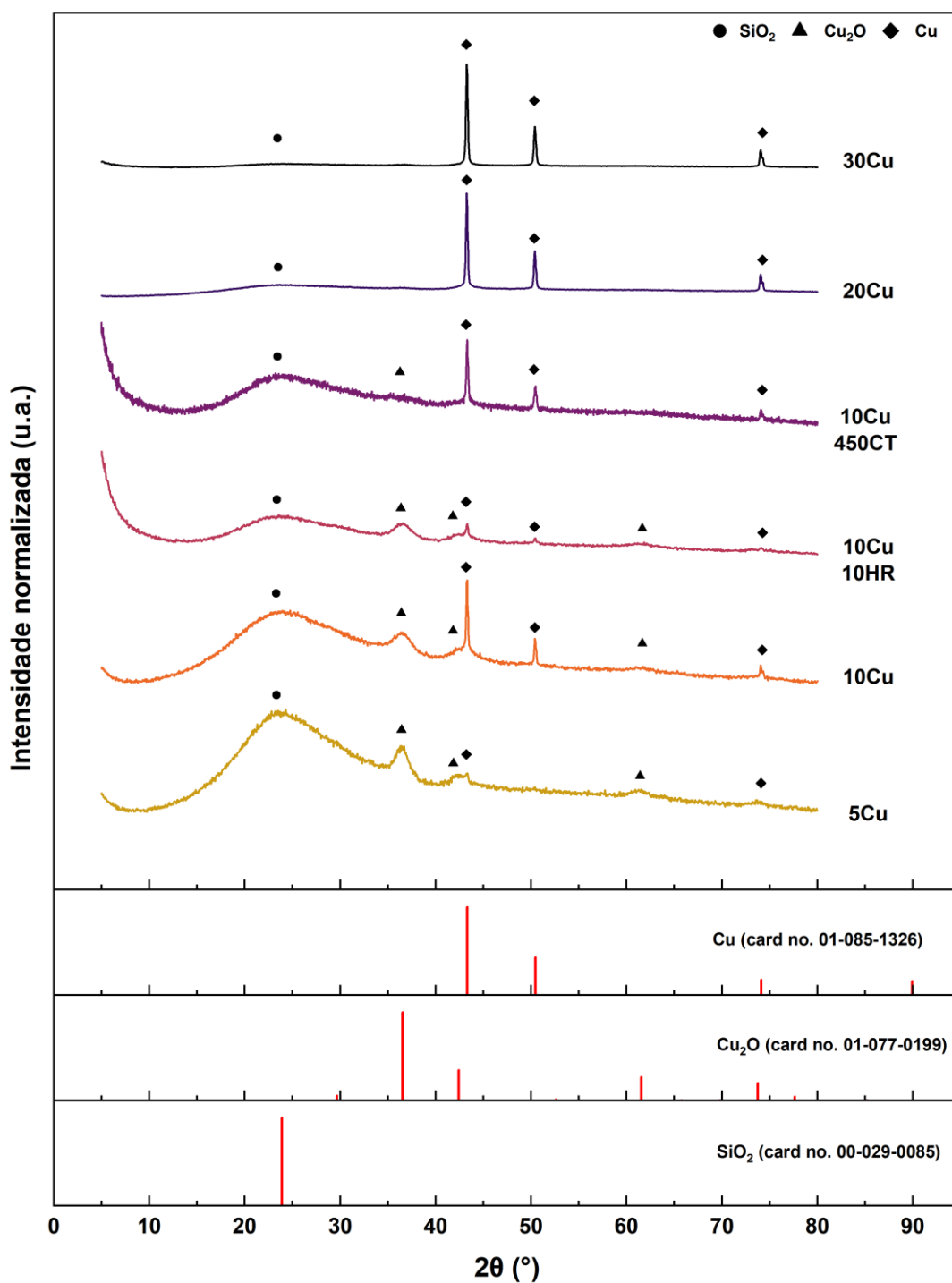
A Figura 16 exibe os difratogramas das amostras utilizadas na hidrogenação do CO_2 , que foi realizada a 250 °C, 30 bar e razão molar H_2/CO_2 igual a 3. Assim como nos difratogramas dos materiais reduzidos, todos os catalisadores apresentaram os picos de difração relativos ao cobre metálico, ainda que em alguns esse tenha sido pouco intenso. Contudo, a presença de Cu_2O foi constatada nos catalisadores contendo 5% e 10% de cobre. Esse resultado é um indicativo de que em condições reacionais há um equilíbrio das espécies Cu^0 e Cu^+ . De forma similar às amostras reduzidas, a realização do ensaio de DRX ex-situ pode ter contribuído para a intensificação dos picos relativos à essa espécie oxidada de cobre.

Figura 15 - Difratogramas de Raios X normalizados dos catalisadores reduzidos.



Fonte: Elaborado pelo autor a partir de dados experimentais obtidos neste trabalho e de padrões cristalográficos do ICDD (International Centre for Diffraction Data).

Figura 16 - Difratogramas de Raios X normalizados dos catalisadores pós-reação.



Fonte: Elaborado pelo autor a partir de dados experimentais obtidos neste trabalho e de padrões cristalográficos do ICDD (International Centre for Diffraction Data).

Os diâmetros de cristalito das principais espécies de cobre presentes nos catalisadores calcinados, reduzidos e pós-reação foram estimados pela equação de Scherrer e estão apresentados na Tabela 3. Para o material 5Cu, não foi possível realizar o cálculo dos diâmetros de cristalito, haja vista a baixa intensidade dos picos avaliados. No que tange o restante dos catalisadores, observa-se que a redução do CuO a Cu promove o aumento do tamanho dos cristalitos, o que pode estar associado à possível sinterização de partículas de CuO, uma vez que durante a redução há a geração de água, a qual pode acentuar esse fenômeno (Khodakov et al., 2020). Por outro lado, ao comparar os catalisadores reduzidos com aqueles avaliados após a reação, não se verifica diferença significativa nos tamanhos de cristalito. Esse resultado sugere que as condições reacionais não foram severas o suficiente para promover a aglomeração adicional das partículas de cobre ou, ainda, que a própria etapa de redução já tenha levado à formação de aglomerados de partículas próximas, os quais permaneceram relativamente afastados entre si durante a reação.

Tabela 3 - Diâmetros de cristalito estimados pela equação de Scherrer para as principais espécies de cobre dos catalisadores.

Material	Calcinado	Reduzido	Pós-reação
	d_{CuO} (nm)	d_{Cu} (nm)	d_{Cu} (nm)
5Cu	-	-	-
10Cu 10HR	18,7	32,3	36,2
10Cu	18,3	34,3	40,9
10Cu 450CT	24,0	38,2	35,2
20Cu	15,9	39,4	37,8
30Cu	15,6	36,9	36,9

Fonte: Autoria própria.

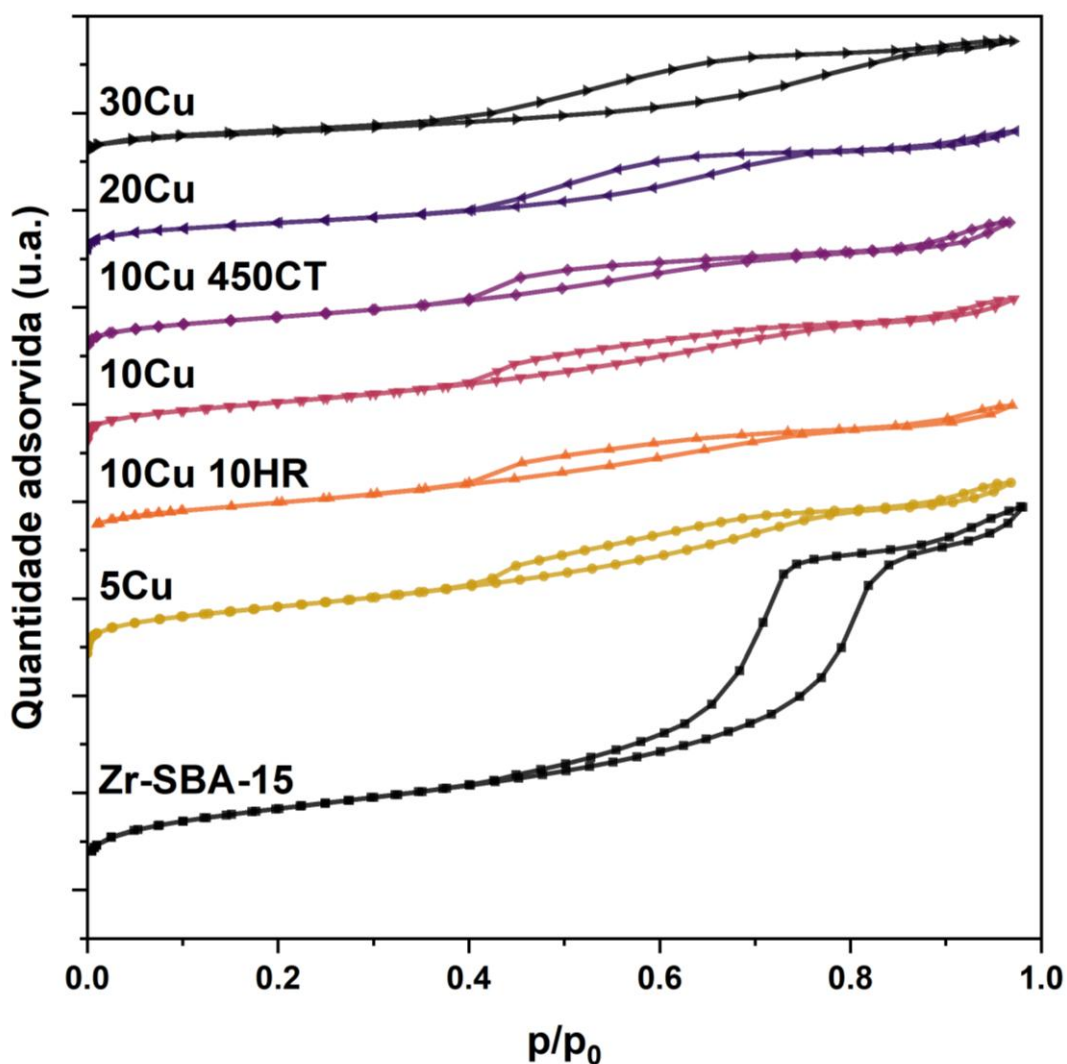
Ressalta-se, contudo, que os diâmetros de cristalito estimados pela equação de Scherrer podem não ser representativos do tamanho médio das partículas de cobre presentes nos catalisadores. Pompe e colaboradores (2018) observaram que, embora a maior parte das partículas identificadas por MET apresentasse tamanhos entre 2 e 10 nm, os diâmetros de cristalito calculados pela equação de Scherrer eram superiores a 30 nm, em decorrência da presença de uma fração pouco expressiva de partículas com tamanhos entre 20 e 120 nm. Ao encontro desse resultado, Karelovic e Ruiz (2015) prepararam catalisadores por impregnação úmida, de maneira

semelhante ao procedimento adotado neste trabalho, e avaliaram o tamanho das partículas de cobre por DRX, decomposição de N_2O e espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS, do inglês *X-ray photoelectron spectroscopy*). Os autores verificaram que os valores obtidos pela equação de Scherrer eram significativamente superiores e inconsistentes em relação às estimativas fornecidas pelas demais técnicas empregadas. Nesse contexto, compreende-se que a utilização da equação de Scherrer em materiais que possivelmente apresentam distribuição heterogênea de partículas, que é característica frequentemente associada a catalisadores preparados por impregnação, pode não ser adequada para a determinação do diâmetro médio de partícula. Assim, torna-se importante o emprego de técnicas complementares, como MET e decomposição de N_2O , para a caracterização mais representativa do tamanho das partículas de cobre e elas serão abordadas em seções seguintes.

5.3. Fisissorção de Nitrogênio

As propriedades texturais foram investigadas por meio da fisissorção de nitrogênio. A área específica foi determinada pelo método B.E.T., enquanto o método B.J.H. foi utilizado para determinar o volume e distribuição de poros. As isotermas de fisissorção estão expostas na Figura 17 e todas podem ser classificadas como isotermas tipo IV, a qual é característica de materiais mesoporosos e é coerente visto que o suporte utilizado é um material mesoporoso baseado na convencional sílica SBA-15 (Colmenares-Zerpa et al., 2022). Ressalta-se a mudança do perfil de dessorção, em que o suporte Zr-SBA-15 exibe uma histerese do tipo H1, típica de poros cilíndricos, enquanto todos os catalisadores apresentam uma histerese do tipo H5, característica de estruturas porosas que contém mesoporos abertos e mesoporos parcialmente bloqueados (Shakeri et al., 2022), o que sugere que o processo de impregnação do cobre promoveu a alteração do perfil de poros do suporte. Além disso, as isotermas também evidenciam a redução da quantidade de N_2 adsorvido pelos materiais após a impregnação do cobre em relação ao suporte Zr-SBA-15, devido aos poros parcialmente bloqueados pelo Cu, que, provavelmente, diminuíram a área superficial.

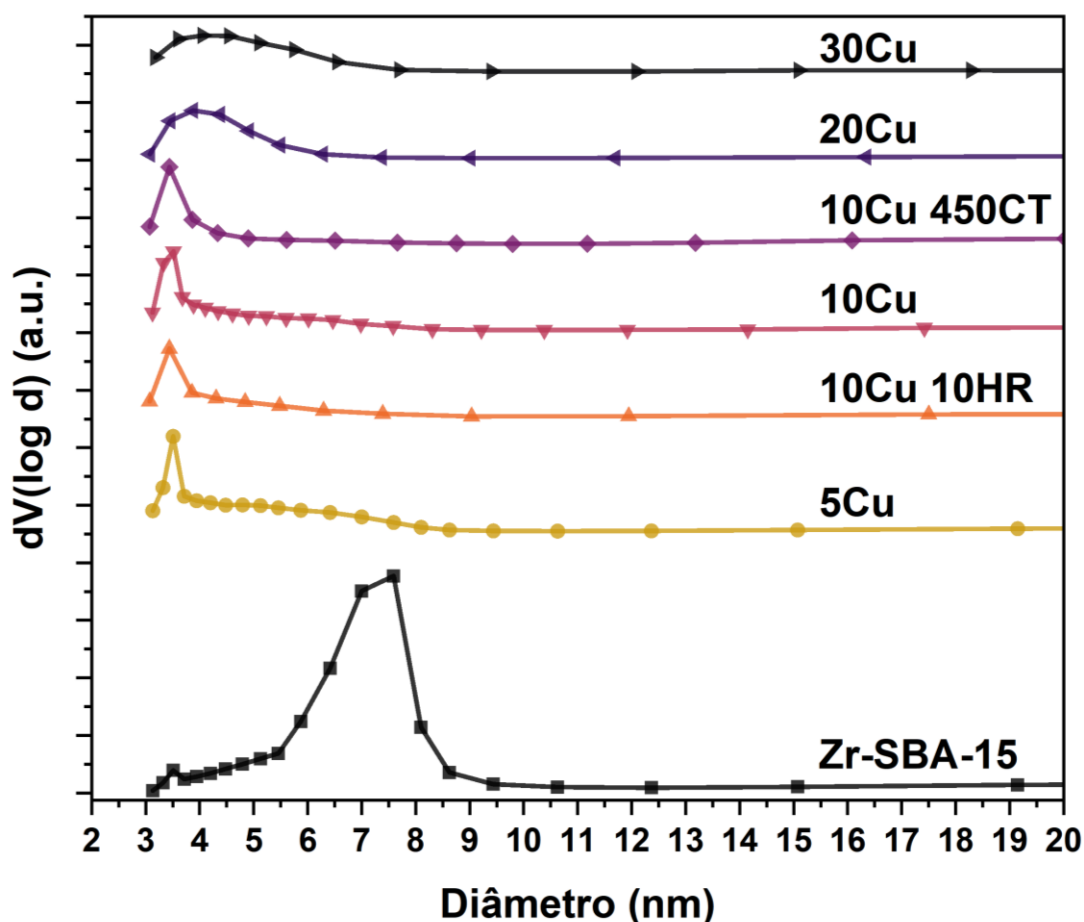
Figura 17 - Isotermas de fisissorção de N₂ para o suporte Zr-SBA-15 e para os catalisadores com variação da carga de cobre.



Fonte: Autoria própria.

No que diz respeito aos tamanhos dos poros e sua distribuição em função do diâmetro, a Figura 18 ilustra esses atributos para cada um dos materiais. O suporte Zr-SBA-15 exibe poros com tamanho entre 6 e 8 nm, enquanto a adição de cobre ocasionou a redução dos tamanhos dos poros para um intervalo entre 3 e 5 nm nos catalisadores. Como descrito por Guo e colaboradores (2009), essas diferenças entre os catalisadores e o suporte podem estar associadas à impregnação do cobre no interior dos poros durante os seus processos de síntese, o que ocasiona o bloqueio ou estrangulamento dos mesoporos do suporte Zr-SBA-15 e que é corroborado pelos perfis das isotermas.

Figura 18 - Distribuição de poros obtidos pelo método de BJH para o suporte Zr-SBA-15 e para os catalisadores com variação da carga de cobre.



Fonte: Autoria própria.

A Tabela 4 exibe os dados quantitativos dos métodos B.E.T. e B.J.H. e mostra a redução da área superficial específica de 600 m²/g para 219 m²/g, do volume de poros de 1,25 cm³/g para 0,42 cm³/g e do diâmetro de poros de 7,0 nm para 4,1 nm na comparação entre o suporte Zr-SBA-15 e o catalisador 30Cu, exibindo uma tendência, para o caso da área superficial específica e do volume de poros, de suas reduções com o aumento do teor de cobre. Um fator que exerce influência nessas propriedades texturais é a proporção entre o cobre e o suporte: o aumento do teor de cobre é acompanhado do uso de uma menor quantidade de suporte na síntese do catalisador. Isso justificaria, em parte, a redução da área superficial específica e do volume de poros, haja vista que a Zr-SBA-15 é quem mais contribui com essas duas propriedades texturais nos catalisadores. Contudo, isso não poderia ser uma explicação para a diminuição do tamanho de poros, o que corrobora a hipótese que o

cobre foi impregnado dentro dos poros do suporte, provocando a diminuição das dimensões dos poros por meio do bloqueio parcial ou total desses espaços conforme avaliado por Guo e colaboradores (2009) e observado nos tipos de histerese, na distribuição de poros e nos resultados quantitativos das técnicas de B.E.T. e B.J.H. As diferentes áreas superficiais apresentadas pelos catalisadores contendo 10% de cobre podem estar associadas à realização de apenas um único experimento de fisissorção de N₂ para cada um desses materiais e aos diferentes tratamentos térmicos efetuados em cada um deles. O uso de diferentes condições na calcinação pode ter ocasionado a sinterização das partículas de cobre em diferentes extensões e interferido na obstrução dos poros do suporte, como citado anteriormente.

Tabela 4 - Propriedades texturais do suporte Zr-SBA-15 e dos catalisadores com variação da carga de cobre.

Material	Área superficial BET (m²/g)	V_{poros} (cm³/g)	d_{poros} (nm)
Zr-SBA-15	600	1,25	7,0
5Cu	447	0,54	3,5
10Cu 10HR	358	0,43	3,4
10Cu	380	0,45	3,5
10Cu 450CT	329	0,42	3,4
20Cu	268	0,43	3,9
30Cu	219	0,42	4,1

Fonte: Autoria própria.

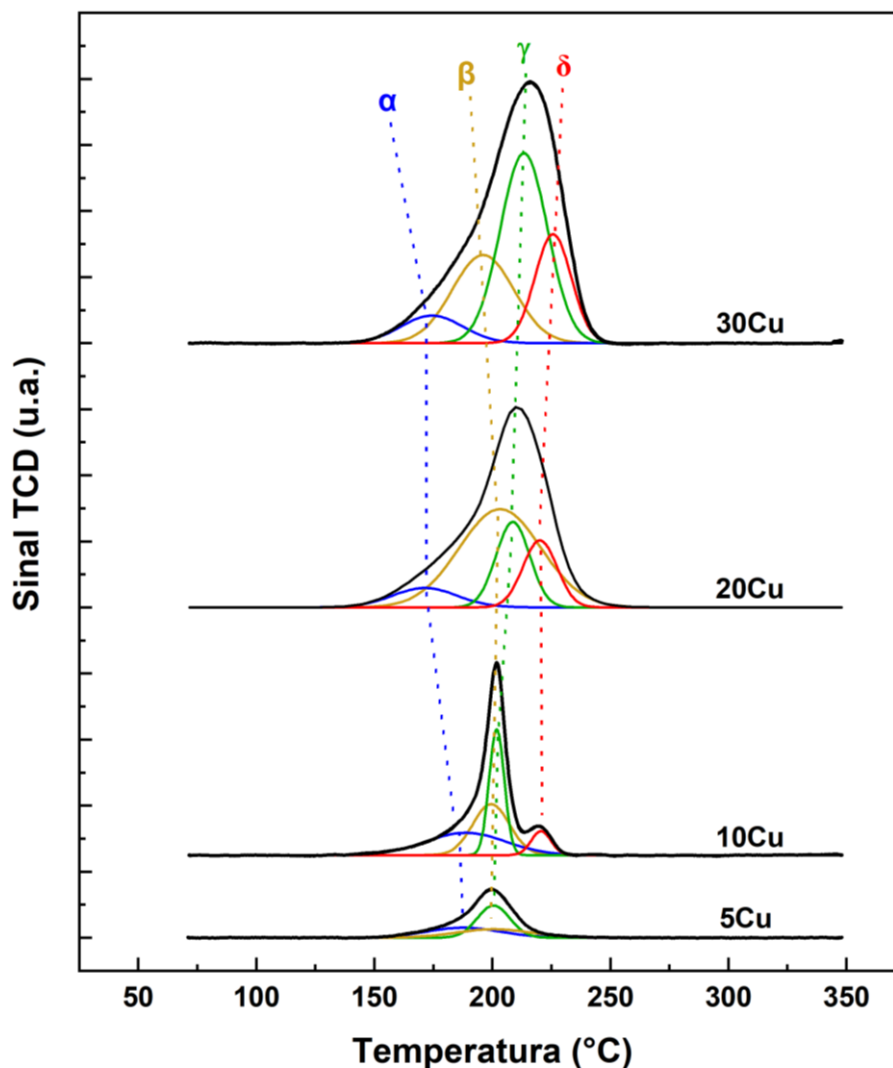
5.4. Redução à temperatura programada (TPR – H₂)

Para estudar a redutibilidade dos catalisadores, foram realizados experimentos de redução à temperatura programada (TPR, do inglês Temperature-Programmed Reduction) sob atmosfera redutora de H₂ no intervalo de temperatura de 70 a 350 °C. Nas condições dos ensaios, as espécies de Zr e Si são irredutíveis e o consumo de hidrogênio está associado à redução do óxido de cobre.

Como exposto nas Figuras 19 e 20, a redução ocorreu até 300 °C em todas as amostras, visto a variação do sinal do TCD ao longo dos experimentos. Nota-se no perfil do TPR dos catalisadores com cargas de cobre distintas (Figura 19) que o incremento do teor de cobre promoveu o deslocamento do pico de redução para

maiores temperaturas. Segundo Słoczyński e colaboradores (2003), partículas de cobre mais dispersas são facilmente reduzidas e, portanto, reduzem em temperaturas menores, ao passo que partículas maiores de cobre não exposto à superfície (bulk) requerem maior energia para ser reduzido, sendo, então, necessário temperaturas maiores para que isso ocorra.

Figura 19 - Perfis de redução à temperatura programada com H₂ dos catalisadores com cargas de cobre distintas.

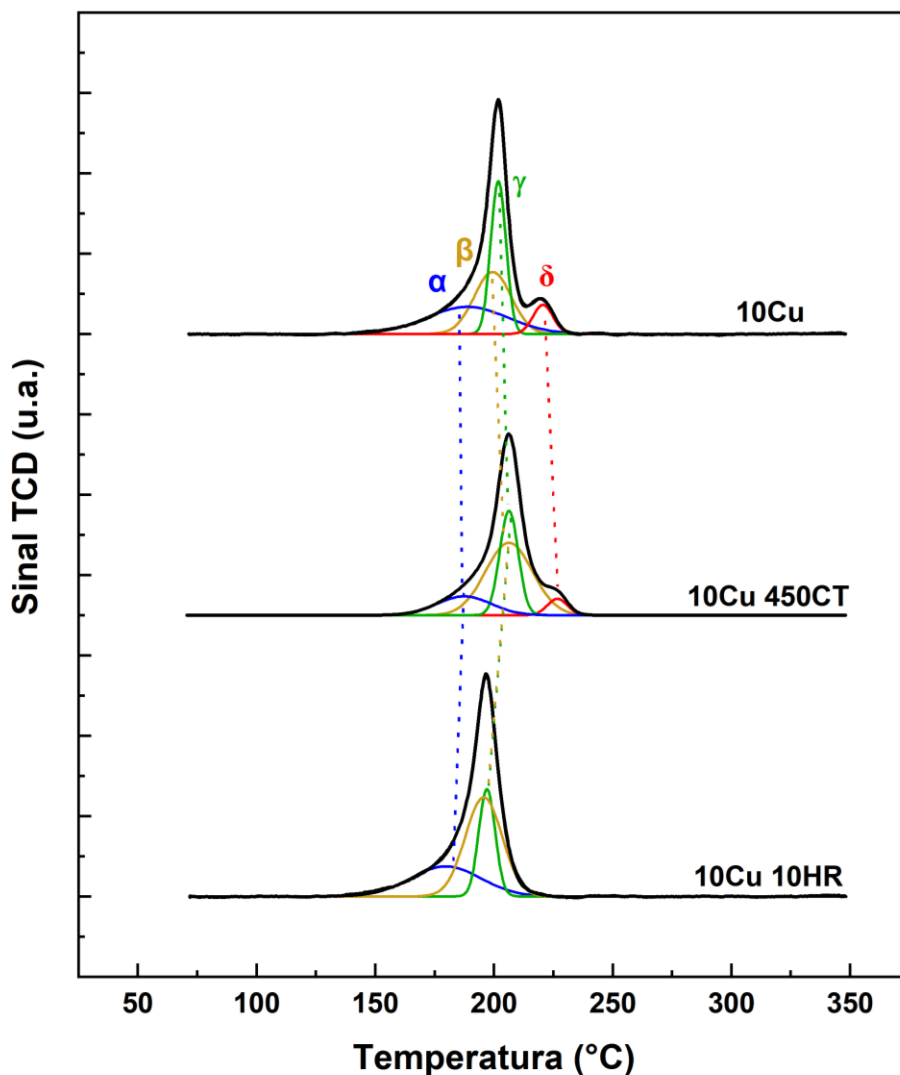


Fonte: Autoria própria.

A deconvolução dos picos de redução permite subdividir os picos principais em quatro picos menores, que foram denominados de α , β , γ e δ . Śliwa e Samson (2019) relacionam o pico α a partículas de Cu muito dispersas sobre o suporte, os picos β e

γ ao cobre com diferentes dispersões que interagem com o suporte e o pico δ ao cobre bulk, presente principalmente em partículas de cobre maiores. Ressalta-se, na Figura 19, que o aparecimento do pico δ se dá a partir de 10% de teor de cobre e tem sua intensidade aumentada conforme o teor de cobre cresce. Assim, seguindo a literatura, pode-se inferir que as partículas de cobre no material 5Cu estão significativamente dispersas sobre o suporte, tal como observado nos experimentos de DRX, já que o pico relativo ao cobre bulk está ausente no ensaio de TPR- H_2 desse material e que o acréscimo da carga de cobre é acompanhado do crescimento das partículas desse metal.

Figura 20 - Perfis de redução à temperatura programada com H_2 dos catalisadores com 10% de teor de cobre.



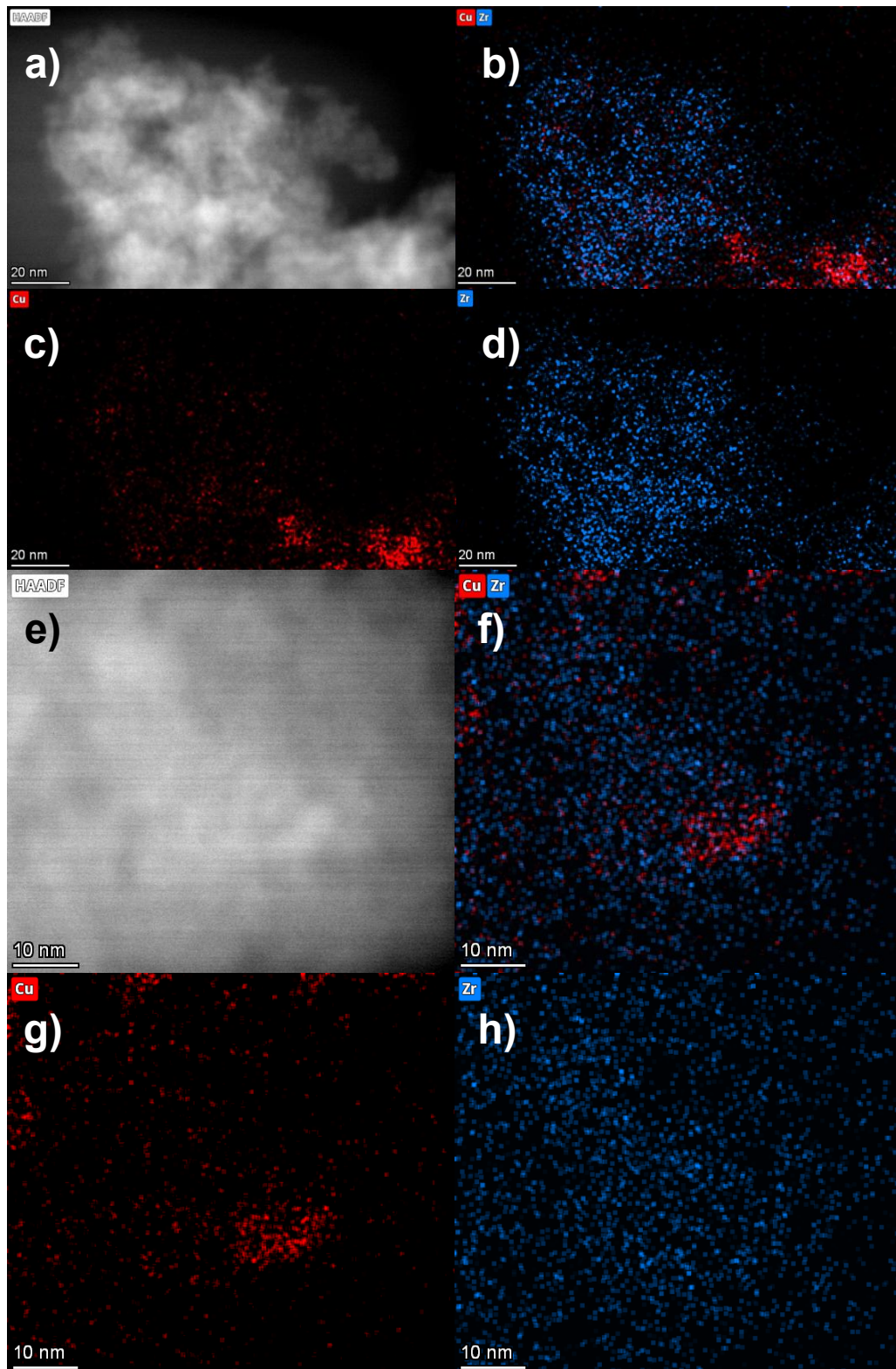
Fonte: Autoria própria.

Por sua vez, a Figura 20 mostra os perfis de TPR-H₂ dos materiais contendo 10% de teor de cobre. O catalisador 10Cu 10HR apresenta um ápice da redução em 196,5 °C, temperatura inferior aos seus pares, e não é possível observar o pico δ na deconvolução do material, o que sugere que dentre os catalisadores com 10% de cobre esse seja o que possua as menores e mais dispersas partículas de cobre. Uma possível explicação a esse fenômeno pode estar relacionada ao fato desse material ter permanecido por menos tempo no processo de calcinação, visto o emprego da rampa de aquecimento maior e a manutenção do tempo de calcinação na temperatura de 350 °C, que deve ter provocado um menor grau de sinterização das partículas de cobre. Os perfis de redução de 10Cu e 10Cu 450CT não apresentaram diferenças significativas.

5.5. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

A microscopia eletrônica de transmissão foi empregada com o objetivo de avaliar as partículas de cobre, bem como realizar o mapeamento dos elementos relevantes por meio da técnica de espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDS, do inglês *Energy Dispersive Spectroscopy*). A Figura 21 mostra micrografias obtidas em pequenas regiões de duas partículas distintas do catalisador 30Cu. As imagens foram obtidas com ampliações superiores a 489000 vezes no intuito de localizar uma partícula de cobre e examinar sua vizinhança. Como é possível observar nas micrografias de mapeamento elementar, o zircônio está distribuído de forma homogênea ao longo do material, ao passo que nas regiões avaliadas, a técnica de EDS detectou sinais concentrados atribuídos ao elemento cobre. Nesse sentido, pode-se concluir que o cobre impregnado formou partículas sobre o suporte e inferir que a síntese do suporte Zr-SBA-15 foi efetiva para dispersar o zircônio na rede estrutural da SBA-15, o que permitiu que ele ficasse em contato com as partículas de Cu.

Figura 21 - Microscopia eletrônica de transmissão no modo varredura (STEM-EDS) realizada para o catalisador 30Cu. Para a partícula e região com ampliação de 489000 vezes: a) campo escuro anular de alto ângulo (HAADF, do inglês High-Angle Annular Dark Field); b) a d) mapeamento dos elementos Cu/Zr, Cu e Zr, respectivamente. Para a partícula distinta e com ampliação de 691000 vezes: e) HAADF; f) a h) mapeamento dos elementos Cu/Zr, Cu e Zr, respectivamente.



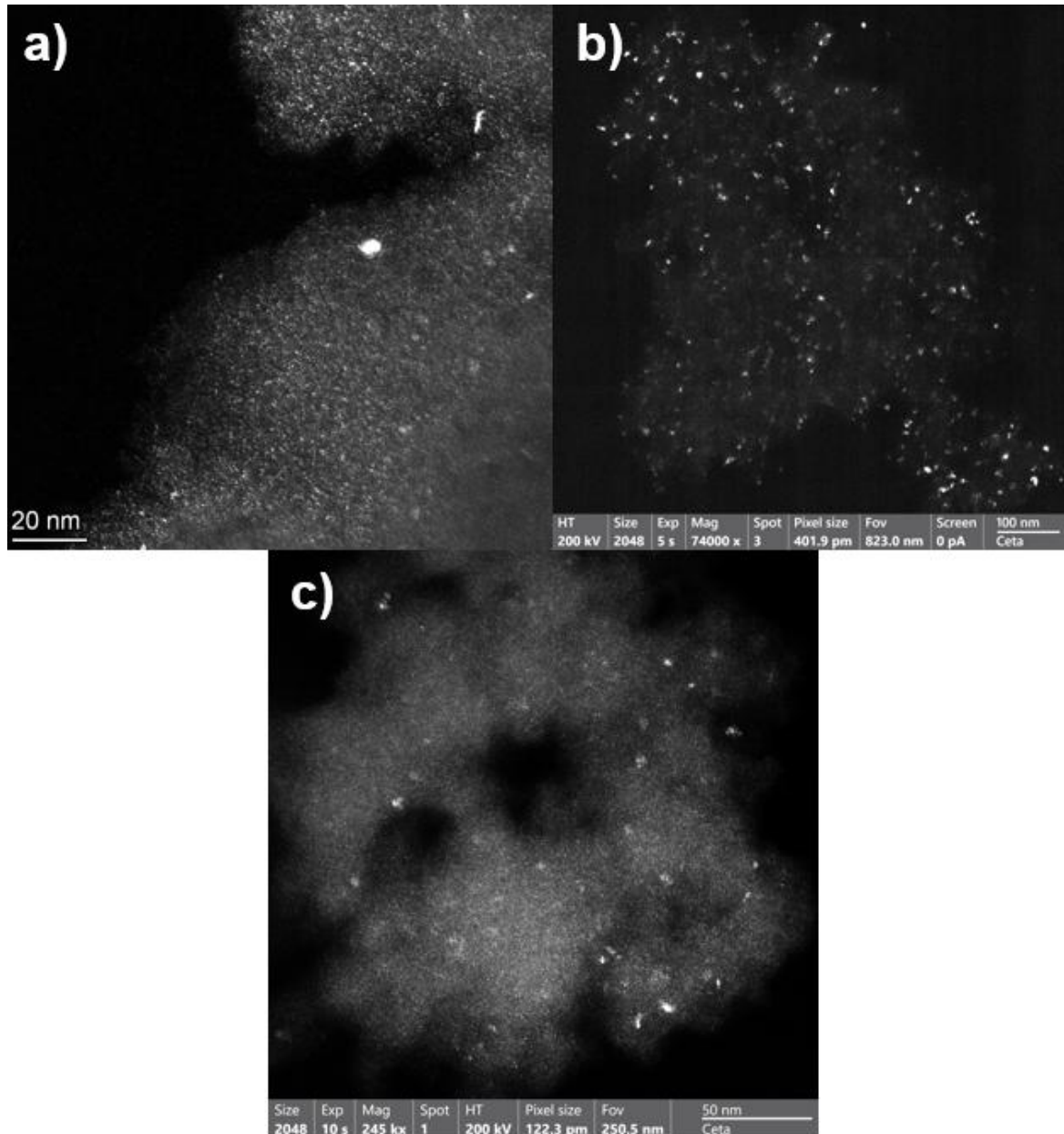
Fonte: Acervo pessoal.

Como não há diferença significativa de número atômico entre Cu e Zr, a distinção visual entre esses elementos é limitada pelo baixo contraste obtido nas imagens. Além disso, a espessura da região analisada também pode restringir a comparação entre essas espécies. Dessa forma, foi adotada outra abordagem para avaliar o tamanho das partículas de cobre, utilizando-se a técnica de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM, do inglês *High-Resolution Transmission Electron Microscopy*) no modo de campo escuro (em inglês, *dark-field*). Essa abordagem permitiu visualizar o espalhamento dos elétrons difratados por partículas cristalinas orientadas favoravelmente em relação ao feixe incidente. Nessa condição, considerando que os experimentos de DRX indicaram que as espécies de zircônio e silício não apresentavam picos significativos difratados e, conseqüentemente, eram predominantemente amorfas, as partículas de cobre são provavelmente as responsáveis pelo contraste observado nas micrografias. As imagens obtidas para os materiais 10Cu, 20Cu e 30Cu estão apresentadas na Figura 22.

Além disso, por meio dessa metodologia, foram realizadas medições dos tamanhos de partículas, cujas distribuições estão apresentadas na Figura 23. Os resultados indicam um aumento do tamanho médio das partículas com o incremento do teor de cobre. Para o material 10Cu, o diâmetro médio das partículas de cobre foi de 2,9 nm, enquanto para o material 30Cu esse valor foi superior, apresentando diâmetro médio de 5,3 nm. Contudo, ressalta-se que, nas imagens obtidas em modo dark-field, o contraste das nanopartículas cristalinas depende diretamente das reflexões cristalográficas nas condições experimentais empregadas e da orientação das partículas em relação ao feixe eletrônico incidente. Dessa forma, diferentes planos cristalinos presentes em uma mesma nanopartícula podem contribuir de maneira distinta para a formação da imagem, podendo não ser visualizados ou apresentar baixo contraste caso não difratem significativamente nas condições de incidência do feixe de elétrons. Nesse sentido, a dimensão aparente das nanopartículas observadas pode não corresponder necessariamente ao tamanho físico total das partículas de cobre, uma vez que partículas maiores podem difratar apenas parte de sua extensão e, assim, serem contabilizadas com tamanhos inferiores aos reais. Ademais, destaca-se que a contagem de partículas foi realizada a partir da análise de apenas 4 a 5

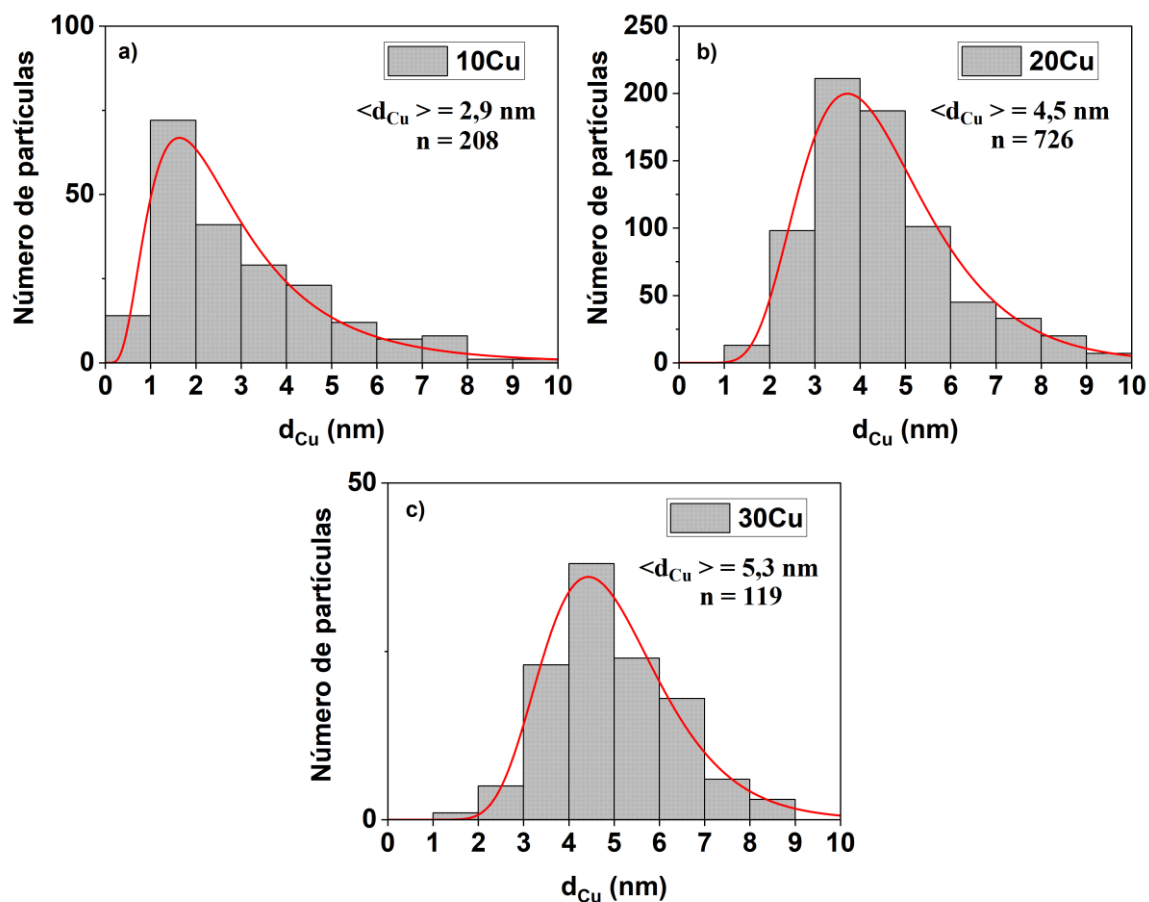
partículas de catalisador para cada material, o que pode limitar a representatividade estatística dos dados obtidos.

Figura 22 - Micrografias (HRTEM) no modo de campo escuro para os catalisadores: a) 10Cu, b) 20Cu e c) 30Cu.



Fonte: Acervo pessoal.

Figura 23 - Distribuição de tamanho de partículas de cobre obtida pelas imagens de HRTEM (Dark Field) para os materiais 10Cu, 20Cu e 30Cu.



Fonte: Autoria própria.

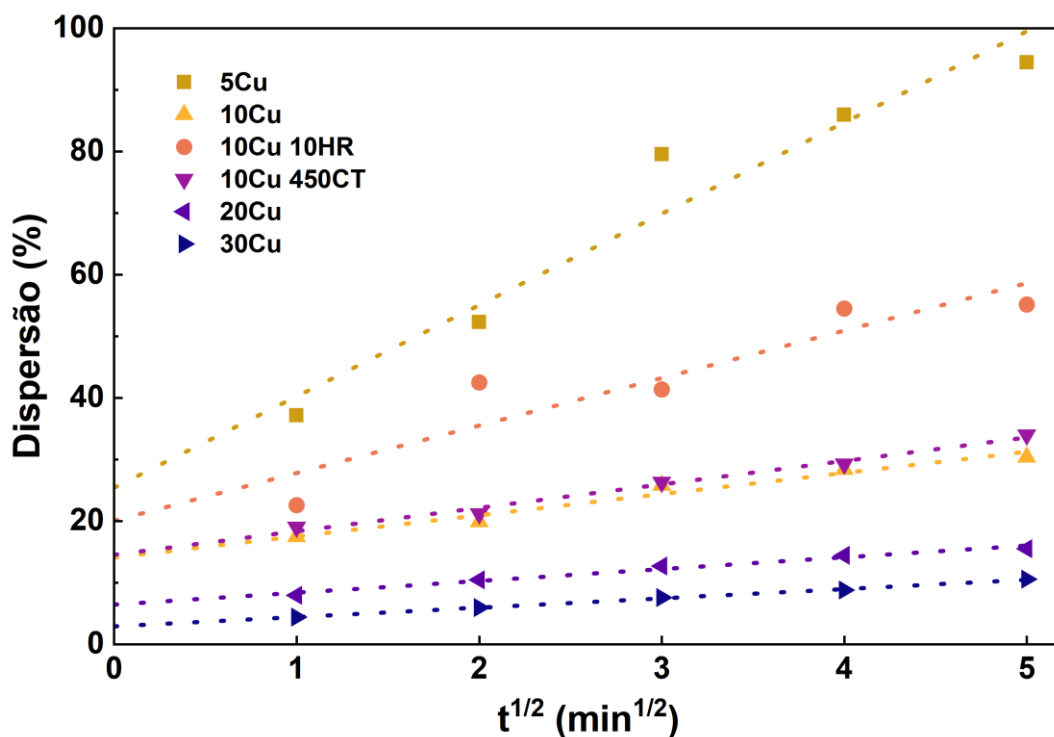
5.6. Decomposição de N_2O

A dispersão do cobre nos catalisadores foi avaliada pela técnica de decomposição de N_2O e os resultados estão expostos na Figura 24 e na Tabela 5. Como discutido por Sato e colaboradores (2002) e observado na Figura 24, o maior tempo de exposição dos catalisadores ao gás N_2O ocasionou valores mais altos de dispersão que seguiram uma tendência linear em relação à raiz quadrada desse período e apontam um forte indício para a oxidação de cobre bulk em todos os pontos experimentais. Nesse sentido, a determinação da dispersão pela metodologia proposta por esses autores se mostrou fundamental para aumentar a precisão na determinação do tamanho das partículas de cobre.

Em suma, os resultados obtidos pelos experimentos (Tabela 5) apontam a tendência da redução da dispersão e aumento do tamanho de partícula de cobre com

o acréscimo da carga desse metal. Em relação aos materiais que possuem o mesmo teor de cobre, o catalisador 10Cu 10HR foi aquele que apresentou a maior dispersão e o menor tamanho de partícula, em concordância com o observado nos ensaios de TPR-H₂ e DRX. Ademais, destaca-se que esse catalisador exibiu a maior área específica de cobre (13,0 m²_{Cu}/g_{cat}) dentre todos os catalisadores, enquanto os catalisadores 5Cu e 30Cu, que são os extremos em termos de carga metálica apresentaram os menores valores de área metálica específica. Dessa forma, destaca-se que a maximização da área metálica está associada a uma relação entre o teor de cobre no material e o tamanho das partículas formadas no processo de síntese. Embora o aumento da carga metálica disponibilize uma maior quantidade de átomos de cobre no material, nem todos esses átomos estarão expostos na superfície, haja vista que em sínteses com maiores teores de metal, a tendência à aglomeração favorece a formação de partículas maiores, que apresentam menor razão superfície-volume, reduzindo, conseqüentemente, a fração de átomos superficialmente acessíveis.

Figura 24 - Resultados experimentais de dispersão de cobre em função da raiz quadrada do tempo de passivação com N₂O.



Fonte: Autoria própria.

Tabela 5 - Dispersão, diâmetro de partícula e área metálica específica de cobre dos catalisadores obtidos pela decomposição de N₂O.

Catalisador	Dispersão de Cu (%)	d_{cu} (nm)	Área metálica específica (m²_{Cu}/g_{cat})
5Cu	25,5	4,1	8,2
10Cu 10HR	20,1	5,1	13,0
10Cu 450CT	14,6	7,1	9,4
10Cu	14,1	7,3	9,1
20Cu	6,5	16,0	8,3
30Cu	2,9	35,3	5,7

Fonte: Autoria própria.

Considerando as limitações previamente discutidas quanto à determinação do tamanho de cristalitos por DRX, bem como as restrições inerentes à abordagem empregada na estimativa do tamanho de partículas de cobre por MET, optou-se por utilizar a decomposição de N₂O nos cálculos de TOF e na comparação dos tamanhos entre os catalisadores. Essa técnica, além de ser amplamente empregada na literatura, fornece estimativas mais representativas do que aquelas obtidas por MET.

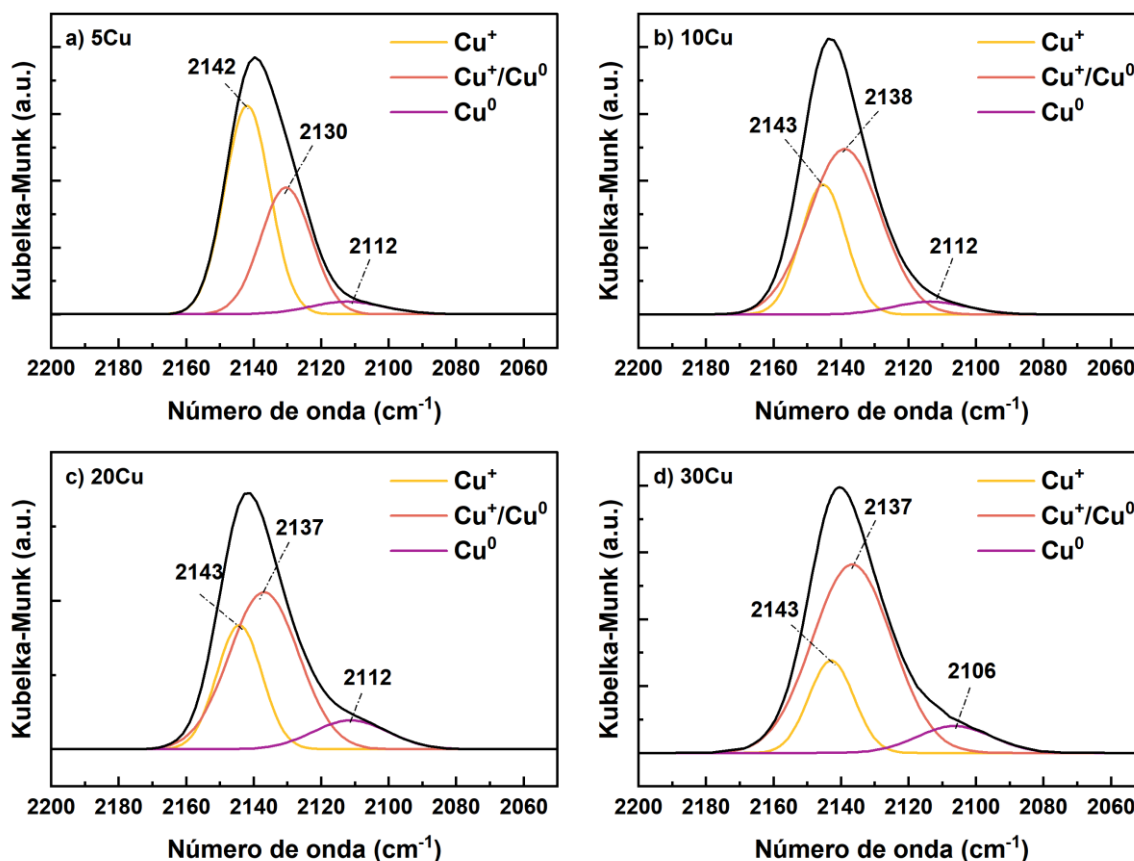
5.7. Adsorção de CO - DRIFTS

Haja vista que o CO possui afinidade com as espécies Cu⁺ e Cu⁰ (Datka; Kozyra, 2005), o experimento de adsorção de CO utilizando a técnica de DRIFTS foi realizado no intuito de verificar a hipótese de que a redução do cobre desses materiais não é completa e parte do CuO se estabiliza como óxido cuproso (Cu₂O) após ser submetido a condições redutoras, como apontado nos difratogramas de raios X das amostras reduzidas (Figura 15).

Os espectros obtidos na região entre 2200 cm⁻¹ e 2050 cm⁻¹ para os materiais 5Cu, 10Cu, 20Cu e 30Cu são ilustrados na Figura 25 e mostram a existência de uma banda larga entre 2165 e 2090 cm⁻¹. Os resultados expostos nessa figura foram extraídos após 20 min do início da etapa de dessorção de CO a temperatura ambiente, de modo que o sinal do CO gasoso já não estava mais presente. A banda principal foi deconvolvida em três bandas menores para cada catalisador, de forma similar ao que se é realizado em outros trabalhos na literatura (Osmari et al., 2024).

De acordo com Datka e Kozyra (2005) e Osmari e colaboradores (2024), o intervalo entre 2150 e 2130 cm^{-1} pode ser atribuído à adsorção do CO ao Cu^+ , ao passo que a região entre 2140 e 2120 cm^{-1} corresponde à contribuição mútua de espécies Cu^0 e Cu^+ e o intervalo entre 2120 e 2090 cm^{-1} é correlacionado às espécies Cu^0 . Com base no exposto na Figura 25, constata-se que, de fato, os catalisadores não são reduzidos completamente a Cu^0 , dado a existência das bandas de interação de Cu^+ e CO, mesmo após a dessorção do monóxido de carbono.

Figura 25 - Espectros no infravermelho por reflectância difusa (DRIFTS) após 20 min de dessorção de CO à temperatura ambiente dos catalisadores reduzidos: a) 5Cu; b) 10Cu; c) 20Cu e d) 30Cu. Deconvolução gaussiana com larguras a meia altura (FWHM) fixadas em 15,8 cm^{-1} para a banda centrada em 2143-2142 cm^{-1} e 26,2 cm^{-1} para a banda em 2112-2106 cm^{-1} .



Fonte: Autoria própria.

De forma qualitativa, pode-se comparar a proporção entre as espécies Cu^+/Cu^0 nesses catalisadores a partir da razão entre as bandas deconvoluidas situadas em 2143 – 2142 cm^{-1} e 2112 – 2106 cm^{-1} , cujos valores estão apresentados na Tabela 6.

Observa-se que o aumento do teor de cobre, que é acompanhado pelo crescimento do tamanho das partículas de Cu, conforme evidenciado nos experimentos de decomposição de N₂O, leva à diminuição da proporção Cu⁺/Cu⁰. Essa tendência está em concordância com o estudo de Osmari e colaboradores (2024), que investigaram a influência do tamanho de partícula de Cu na razão Cu⁺/Cu⁰ e verificaram que partículas menores são mais facilmente oxidadas e apresentam maior dificuldade em atingir a redução completa do óxido cúprico.

Tabela 6 - Razões entre intensidades das bandas do infravermelho da dessorção de CO a 25°C.

Catalisador	Razão entre intensidades: 2143-2142 (Cu ⁺) / 2112-2106 cm ⁻¹ (Cu ⁰)
5Cu	16,6
10Cu	10,2
20Cu	4,3
30Cu	3,4

Fonte: Autoria própria.

5.8. Adsorção de Ácido Fórmico (HCOOH) - DRIFTS

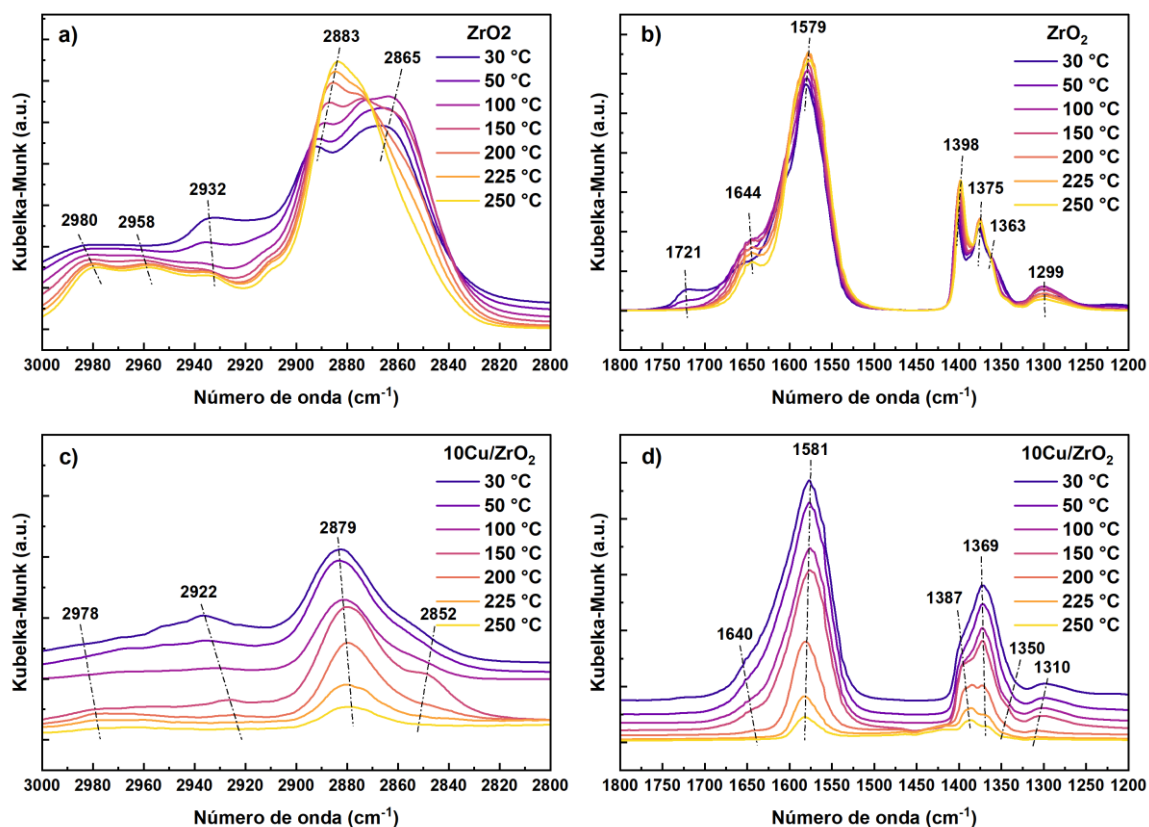
A interação do ácido fórmico com a superfície de determinado material pode gerar espécies formiato por meio da desprotonação desse ácido. Esses formiatos são observáveis na região do infravermelho e a identificação das bandas associadas a essas espécies permite a compreensão mais adequada dos espectros obtidos em experimentos de reação *in situ* realizados com os mesmos materiais. Nesse contexto, foram conduzidos ensaios de adsorção nos materiais SBA-15, 10Cu/SBA-15, ZrO₂, 10Cu/ZrO₂, Zr-SBA-15, 5Cu e 30Cu, com o objetivo de avaliar a interação do ácido fórmico com diferentes superfícies. Para fins de discussão, os resultados estão organizados de modo a discriminar as contribuições associadas aos distintos centros superficiais, especificamente Cu, Zr e Si. Essa abordagem busca isolar e comparar as características espectroscópicas do formiato adsorvido em cada tipo de sítio. As Figuras 26 a 28 apresentam os espectros de reflectância difusa obtidos após a adsorção de ácido fórmico a 30 °C e o posterior comportamento com a elevação da temperatura de 30 °C até 250 °C das bandas do formiato nas regiões entre 3000 e 2800 cm⁻¹, relativas ao estiramento das ligações C-H, e entre 1800 e 1200 cm⁻¹,

correspondente às deformações das ligações C-H, aos estiramentos do grupo carboxilato (COO^-) do formiato e ao estiramento das ligações C=O do ácido fórmico.

A Figura 26 mostra o experimento realizado para os materiais ZrO_2 e $10\text{Cu}/\text{ZrO}_2$, em que na região de 3000 a 2800 cm^{-1} são observadas bandas atribuídas às vibrações de estiramento C–H de espécies formiato adsorvidas e variações de intensidade e deslocamentos sutis dos picos em função da temperatura. Para o suporte ZrO_2 (Figura 26a), destacam-se bandas em torno de 2980 a 2865 cm^{-1} exibindo comportamentos distintos no aquecimento, enquanto para o catalisador $10\text{Cu}/\text{ZrO}_2$ (Figura 26c) as bandas seguem uma tendência mais uniforme, em que há o decréscimo de suas intensidades com o aumento da temperatura. Além disso, nota-se no material $10\text{Cu}/\text{ZrO}_2$ o deslocamento dos picos quando comparado ao suporte isolado, o que indica que a presença de cobre modifica as interações superficiais no processo de quimissorção do ácido fórmico.

Em concordância com o observado entre 3000 e 2800 cm^{-1} , na região de 1800–1200 cm^{-1} são identificadas bandas características das vibrações assimétrica e simétrica do grupo carboxilato, as quais são associadas à formação de espécies formiato na superfície. Para o ZrO_2 (Figura 26b), observa-se uma banda intensa próxima a 1579 cm^{-1} , além de contribuições entre 1400 e 1300 cm^{-1} . No catalisador $10\text{Cu}/\text{ZrO}_2$ (Figura 26d), a banda principal se mantém, com um pequeno deslocamento para em torno de 1581 cm^{-1} , e os sinais em 1369 e 1350 a 1310 cm^{-1} apresentam variações de intensidade mais acentuadas com o aumento da temperatura, que sugerem diferenças na estabilidade térmica e no tipo de espécie adsorvida. A banda em 1721 cm^{-1} se refere à adsorção molecular do ácido fórmico que prontamente diminui com o aquecimento do material (Millar et al., 1995), bem como a banda em e 1644-1640 cm^{-1} , associada à água adsorvida (Chandradass et al., 2010). Ressalta-se que a presença do cobre provocou o aparecimento de uma banda em 1350 cm^{-1} , que provavelmente está associada ao formiato ligado a esse metal (Fisher e Bell, 1997; Larmier et al., 2017).

Figura 26 - Espectros de infravermelho do suporte ZrO_2 ("a" e "b") e do catalisador $10Cu/ZrO_2$ ("c" e "d") na adsorção de ácido fórmico a 30 °C e a posterior elevação de temperatura de 30 a 250 °C na região entre 3000 e 2800 cm^{-1} ("a" e "c") e entre 1800 e 1200 cm^{-1} ("b" e "d"). Os números de onda indicados nas figuras se referem às posições das bandas em 250 °C.

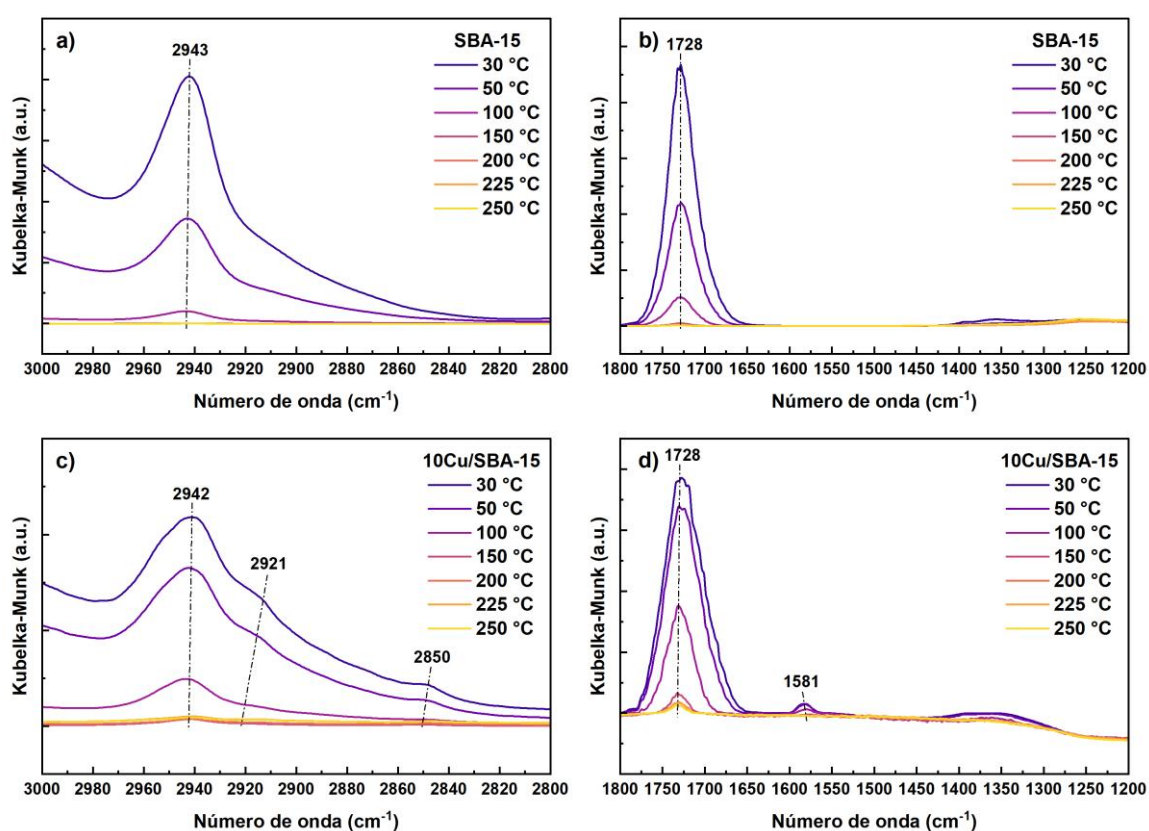


Fonte: Autoria própria.

A Figura 27 exibe a adsorção de ácido fórmico nos materiais SBA-15 e $10Cu/SBA-15$ e, de forma oposta aos materiais à base de zircônio (Figura 26), predominou-se a adsorção física de $HCOOH$, visto que a banda mais intensa na região entre 1800 e 1200 cm^{-1} (Figura 27b e Figura 27d) está localizada em 1728 cm^{-1} , que é característica do ácido fórmico molecular (Millar et al., 1995). Pela observação e comparação entre todas as regiões da Figura 27, nota-se que o pico em 2943-2942 cm^{-1} está relacionado ao estiramento da ligação da molécula de ácido fórmico, ao passo que a adição de cobre no suporte SBA-15 (Figura 27c e Figura 27d) resultou no surgimento de novas bandas em 2921 e 2850 cm^{-1} , que provavelmente estão relacionadas à desprotonação de $HCOOH$ na forma de formiato na superfície do cobre promovida por esse metal. A região entre 1450 e 1300 cm^{-1} em ambos os materiais demonstra um conjunto de bandas de baixa intensidade e que não apresentam

resolução suficiente para que possam ser diferenciadas, mas sugerem a ocorrência do formiato com pequeno grau de cobertura, sendo que no catalisador 10Cu/SBA-15 essas bandas são ligeiramente mais intensas, o que concorda com a presença das bandas em 2921 e 2850 cm^{-1} existentes nesse material.

Figura 27 - Espectros de infravermelho do suporte SBA-15 (“a” e “b”) e do catalisador 10Cu/SBA-15 (“c” e “d”) na adsorção de ácido fórmico a 30 °C e a posterior elevação de temperatura de 30 a 250 °C na região entre 3000 e 2800 cm^{-1} (“a” e “c”) e entre 1800 e 1200 cm^{-1} (“b” e “d”). Os números de onda indicados nas figuras se referem às posições das bandas em 250 °C.



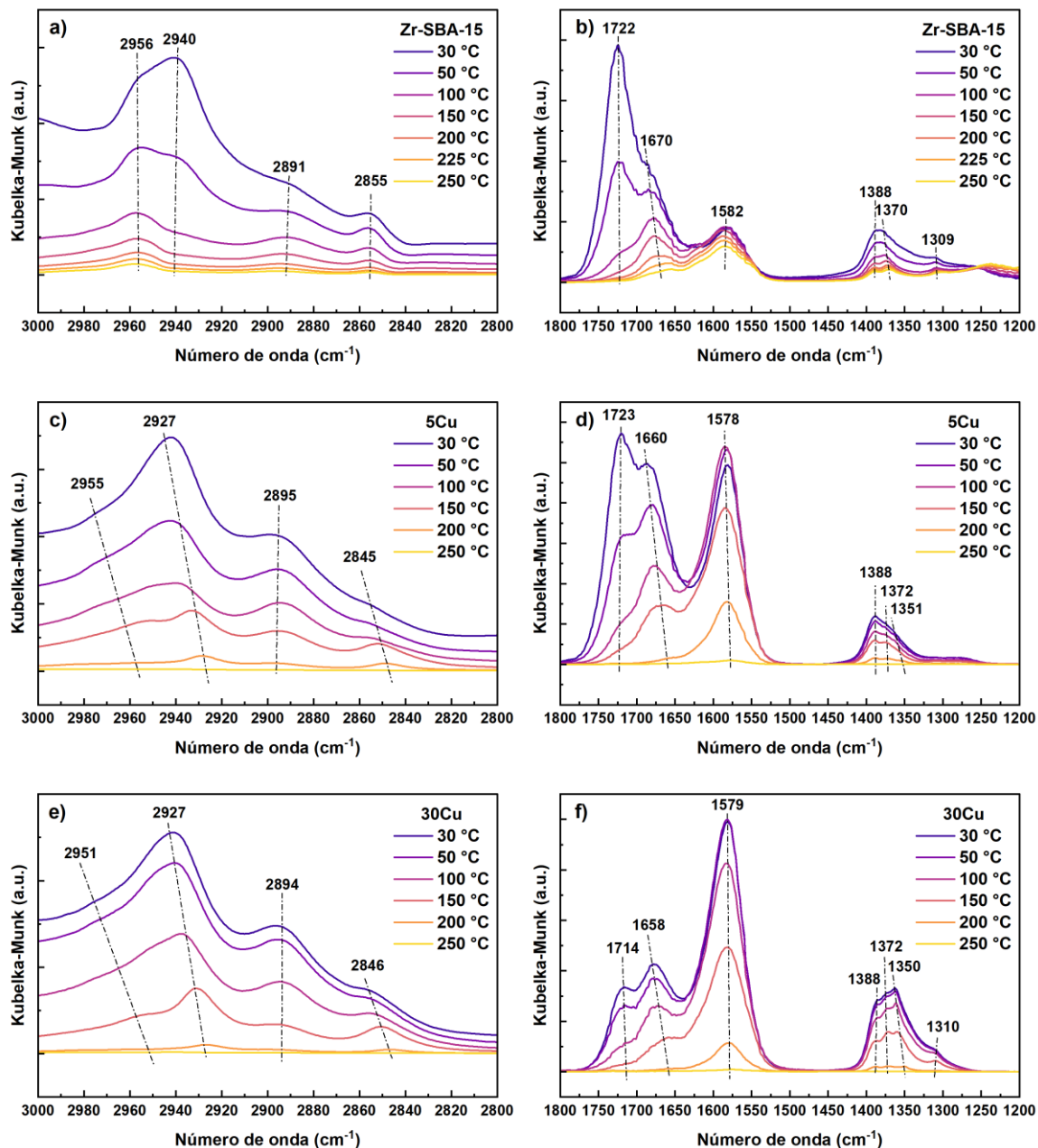
Fonte: Autoria própria.

A Figura 28 compila os espectros obtidos nos ensaios de adsorção de HCOOH para os materiais baseados no suporte Zr-SBA-15, isto é, o próprio suporte e dois catalisadores com teores de cobre distintos (5Cu e 30Cu). Assim como visto na Figura 27, o par de bandas relativo ao ácido fórmico molecular (2942 e 1728 cm^{-1}) também é observado nos materiais destacados na Figura 28. O efeito do HCOOH na região dos estiramentos C-H pode ser percebido pela sua existência no suporte Zr-SBA-15 em 2940 cm^{-1} e pelo deslocamento dos picos identificados em 2955-2951 e 2927 cm^{-1} a 250 °C, uma vez que o aumento da temperatura permitiu sua dessorção e atenuou

sua influência sobre essas bandas, de forma similar ao que acontece no intervalo entre 1750 e 1620 cm^{-1} . Por sua vez, destacam-se as bandas 1582-1579, 1388, 1372-1370 e 1310-1309 cm^{-1} que foram observadas, ainda que deslocadas, nos materiais baseados em ZrO_2 (Figura 26) e devem estar associados ao formiato ligado aos átomos de Zr do suporte. No que tange à atuação do cobre nos catalisadores 5Cu e 30Cu, assim como visto para o catalisador 10Cu/ ZrO_2 , a adição de Cu no suporte causou o surgimento da banda em 1350 cm^{-1} e, além disso, sua intensidade relativa aos picos adjacentes aumentou para o material com maior teor de cobre, o que fortalece a suposição que este pico esteja relacionado ao formiato ligado aos átomos de Cu. Adicionalmente, os catalisadores 5Cu e 30Cu exibiram bandas em 2927 e 2846-2845 cm^{-1} , as quais são inexistentes no suporte Zr-SBA-15, porém também estão presentes, com pequenos deslocamentos, nos catalisadores 10Cu/ ZrO_2 e 10Cu/SBA-15, ratificando a atribuição dessas bandas ao formiato ligado ao cobre.

De modo geral, os resultados indicam que a incorporação de cobre altera o padrão de adsorção e o comportamento térmico das espécies derivadas do ácido fórmico, evidenciando mudanças na natureza e na força dos sítios ativos da superfície catalítica. A partir do conjunto de dados experimentais obtidos foi possível discretizar os formiatos ligados a diferentes superfícies nos catalisadores e as atribuições encontradas estão apresentadas na Tabela 7, sendo, então, comparadas com as atribuições correspondentes encontradas na literatura.

Figura 28 - Espectros de infravermelho do suporte Zr-SBA-15 (“a” e “b”) e dos catalisadores 5Cu (“c” e “d”) e 30Cu (“e” e “f”) na adsorção de ácido fórmico a 30 °C e a posterior elevação de temperatura de 30 a 250 °C na região entre 3000 e 2800 cm^{-1} (“a”, “c” e “e”) e entre 1800 e 1200 cm^{-1} (“b”, “d” e “f”). Os números de onda indicados nas figuras se referem às posições das bandas em 250 °C.



Fonte: Autoria própria.

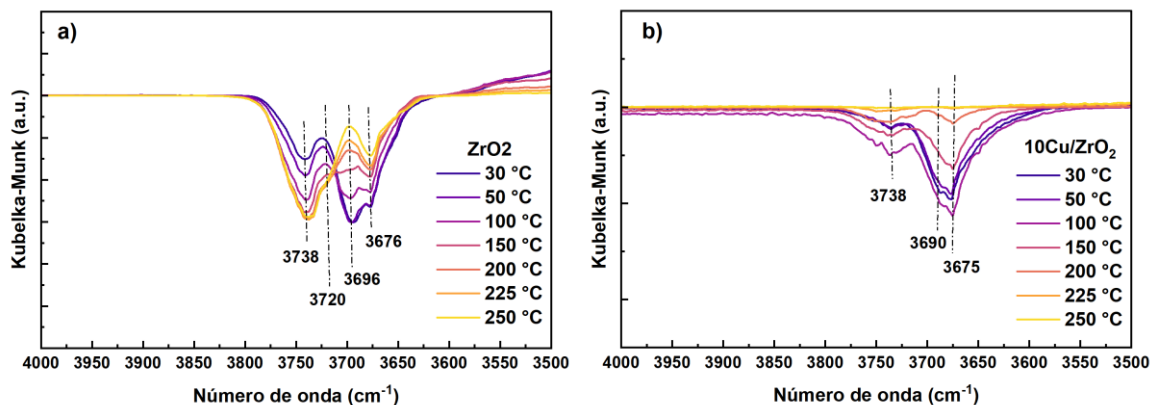
Tabela 7 - Comparação das atribuições do formiato e do ácido fórmico entre este trabalho e outros trabalhos da literatura.

Espécie	Número de onda (cm⁻¹)	Referência
b-HCOO-Zr (bidentado)	2978, 2895-2879, 1582-1578, 1398-1377, 1375-1370, 1310-1299	Este trabalho
	2982-2968, 2900-2888, 1569-1565, 1389-1385, 1372-1369	Fisher e Bell (1997)
	2965, 2872, 1581, 1384	Kattel et al. (2016)
b-HCOO-Cu (bidentado)	2927-2921, 2955-2950, 1351-1350	Este trabalho
	2931-2927, 2853-2849, 1545-1540, 1352-1349	Fisher e Bell (1997)
	2850-2846, 1358-1351	Millar et al. (1995)
	2926, 2820, 1359	Kattel et al. 2016
HCOOH - Cu, Si, Zr (molecular)	2956-2951, 1728-1714	Este trabalho
	1736	Fisher e Bell (1997)
	2924-2918, 1746-1745, 1730-1730	Millar et al. (1995)

Fonte: Elaborado pelo autor com base em Fisher e Bell (1997) e Millar et al. (1995).

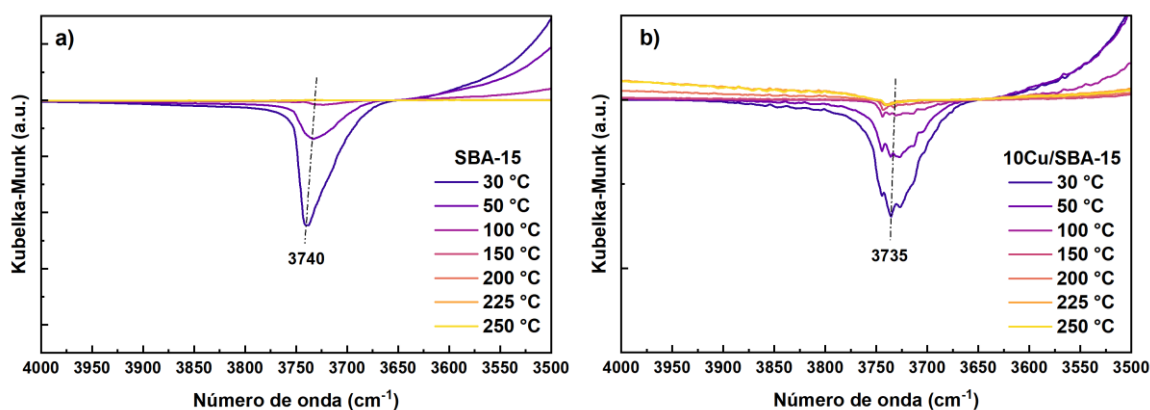
A quimissorção do ácido fórmico também permite obter informações acerca das hidroxilas superficiais dos materiais, uma vez que a adsorção dissociativa dessa molécula envolve uma reação ácido-base entre as hidroxilas da superfície e o próton liberado pela desprotonação do HCOOH. Dessa forma, o consumo de OH é observado nos espectros como bandas negativas, tal como visto nas Figuras 29 a 31. As bandas observadas para as hidroxilas ligadas ao óxido de zircônio variaram de 3738 cm⁻¹ até 3675 cm⁻¹, ao passo que para os materiais com SBA-15, há uma única banda na região de 3740-3735 cm⁻¹. Com base nessas observações, as bandas entre 3745 e 3735 cm⁻¹ dos materiais contendo Zr-SBA-15 podem estar relacionadas à ambas as espécies. No caso da região entre 3722 e 3718 cm⁻¹, visualizada nesses materiais, é possível atribuir tais bandas às hidroxilas associadas ao zircônio presente na matriz do suporte, haja vista a inexistência de bandas nesse intervalo nos materiais a base de SBA-15. As presentes atribuições para as hidroxilas encontradas nesse trabalho foram comparadas com a literatura e estão expostas na Tabela 8.

Figura 29 - Espectros de infravermelho do suporte ZrO_2 ("a") e do catalisador $10Cu/ZrO_2$ ("b") na adsorção de ácido fórmico a $30\text{ }^\circ\text{C}$ e a posterior elevação de temperatura de 30 a $250\text{ }^\circ\text{C}$ na região entre 4000 e 3500 cm^{-1} . Os números de onda indicados nas figuras se referem às posições das bandas em $250\text{ }^\circ\text{C}$.



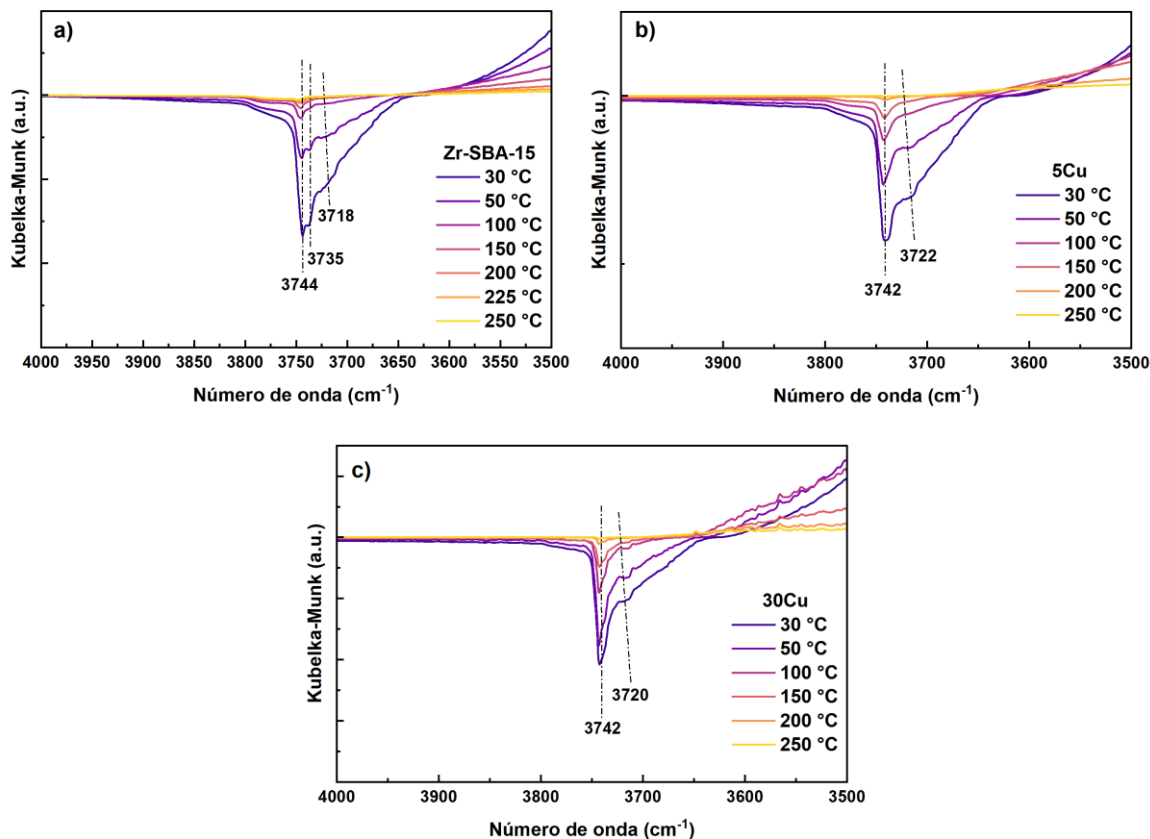
Fonte: Autoria própria.

Figura 30 - Espectros de infravermelho do suporte SBA-15 ("a") e do catalisador $10Cu/SBA-15$ ("b") na adsorção de ácido fórmico a $30\text{ }^\circ\text{C}$ e a posterior elevação de temperatura de 30 a $250\text{ }^\circ\text{C}$ na região entre 4000 e 3500 cm^{-1} . Os números de onda indicados nas figuras se referem às posições das bandas em $250\text{ }^\circ\text{C}$.



Fonte: Autoria própria.

Figura 31 - Espectros de infravermelho do suporte Zr-SBA-15 (“a”) e dos catalisadores 5Cu (“b”) e 30Cu (“c”) na adsorção de ácido fórmico a 30 °C e a posterior elevação de temperatura de 30 a 250 °C na região entre 4000 e 3500 cm⁻¹. Os números de onda indicados nas figuras se referem às posições das bandas em 250 °C.



Fonte: Autoria própria.

Tabela 8 - Comparação das atribuições das hidroxilas entre este trabalho e a literatura.

Espécie	Número de onda (cm ⁻¹)	Referência
HO-Zr	3738, 3722-3718, 3696-3690, 3676-	Este trabalho
	3675	
	3775-3769	Fisher e Bell (1997)
HO-Si	3740-3735	Este trabalho
	3749-3745	Fisher e Bell (1997)

Fonte: Elaborado pelo autor com base em Fisher e Bell (1997).

5.9. Adsorção de Metanol (CH₃OH) - DRIFTS

Ensaio de adsorção de metanol podem ser empregados para identificar espécies metóxi geradas a partir da desprotonação desse álcool na superfície de um material. Nesse sentido, alguns experimentos de adsorção de metanol foram conduzidos sob atmosfera de hidrogênio, de modo a atenuar a possível transformação de metóxi a formiato, e os espectros obtidos podem ser observados nas Figuras 32 e 33.

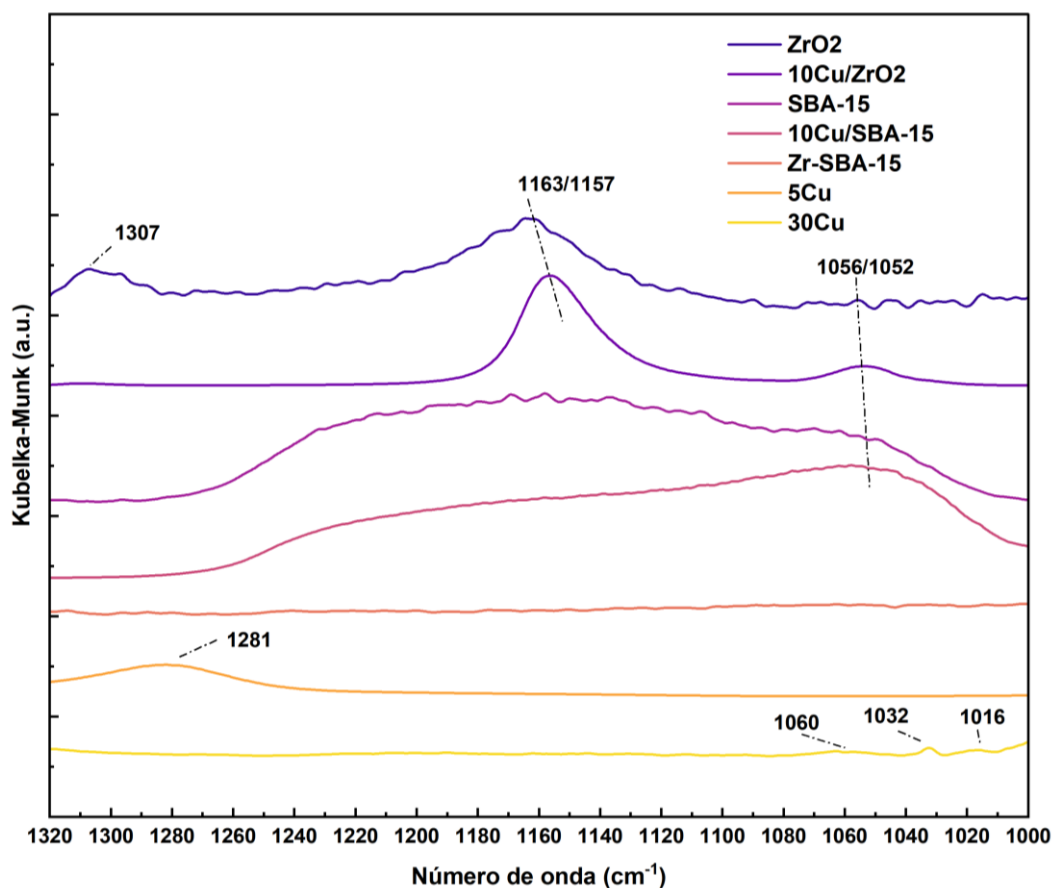
A Figura 32 apresenta os espectros de refletância difusa na região de 1320 a 1000 cm⁻¹ após a adsorção de metanol sobre os diferentes suportes e catalisadores. Essa região permite obter informações a respeito do estiramento de ligações C-O, o que é de interesse visto a existência do grupo O-CH₃ no metóxi e metanol (Kattel et al. 2016). Nos materiais contendo ZrO₂ (ZrO₂ e 10Cu/ZrO₂), observa-se uma banda intensa centrada em aproximadamente 1163 a 1157 cm⁻¹, acompanhada da contribuição em torno de 1056 a 1052 cm⁻¹, possivelmente atribuídas predominantemente a espécies metóxi formadas pela dissociação do metanol e coordenadas a sítios do óxido de zircônio. Adicionalmente, nesses materiais é observada uma banda em 1307 cm⁻¹, também associada à presença de metóxi superficial, uma vez que atribuições de bandas nessa região a espécies metóxi quimissorvidas têm sido relatadas em estudos in situ de DRIFTS em sistemas catalíticos relacionados, com bandas observadas em 1314 cm⁻¹ e 1303 cm⁻¹ atribuídas a intermediários oxigenados derivados de metanol dissociado (Kobl et al., 2015).

Nos catalisadores contendo cobre suportado (5Cu e 30Cu), as bandas principais aparecem deslocadas para menores números de onda, com contribuições em 1060, 1032 e 1016 cm⁻¹, atribuídas a espécies metóxi ligadas a sítios localizados no cobre ou no zircônio, ou ainda ao metanol adsorvido em sua forma molecular. Além disso, no material 5Cu, observa-se ainda banda em 1281 cm⁻¹, que é um possível candidato à espécie metóxi visto o número de onda elevado, incompatível com metanol molecular (Kattel et al., 2016).

Deve-se considerar que, nos materiais à base de suportes silicosos (SBA-15 e Zr-SBA-15), a interpretação da região de 1300–1000 cm⁻¹ é parcialmente limitada tanto por contribuições estruturais do suporte quanto por aspectos instrumentais do experimento de DRIFTS. Esses materiais apresentam uma banda larga e intensa centrada em 1140 cm⁻¹, atribuída ao estiramento assimétrico da rede Si–O–Si, que se

estende por grande parte dessa faixa espectral e pode se sobrepor às vibrações associadas ao grupo O-CH₃ adsorvido, especialmente às bandas da vibração C-O (Chandradass et al., 2010). Além disso, destaca-se que a região abaixo de 1200 cm⁻¹ já apresentava intensidade reduzida no espectro de background, indicando limitação na sensibilidade espectral nessa faixa. Essa atenuação pode estar relacionada à menor eficiência de detecção e coleta de radiação em baixos números de onda no modo de refletância difusa, bem como a características de espalhamento óptico do próprio material.

Figura 32 - Espectros de infravermelho na região entre 1320 e 1000 cm⁻¹ dos materiais ZrO₂, 10Cu/ZrO₂, SBA-15, 10Cu/SBA-15, Zr-SBA-15, 5Cu e 30Cu na temperatura de 250 °C após adsorção de metanol a 30 °C.



Fonte: Autoria própria.

Dessa forma, a baixa intensidade ou ausência de bandas atribuíveis a metóxi no Zr-SBA-15 não pode ser interpretada unicamente como a ausência da interação do metanol com a superfície, devendo-se considerar a possível combinação entre a

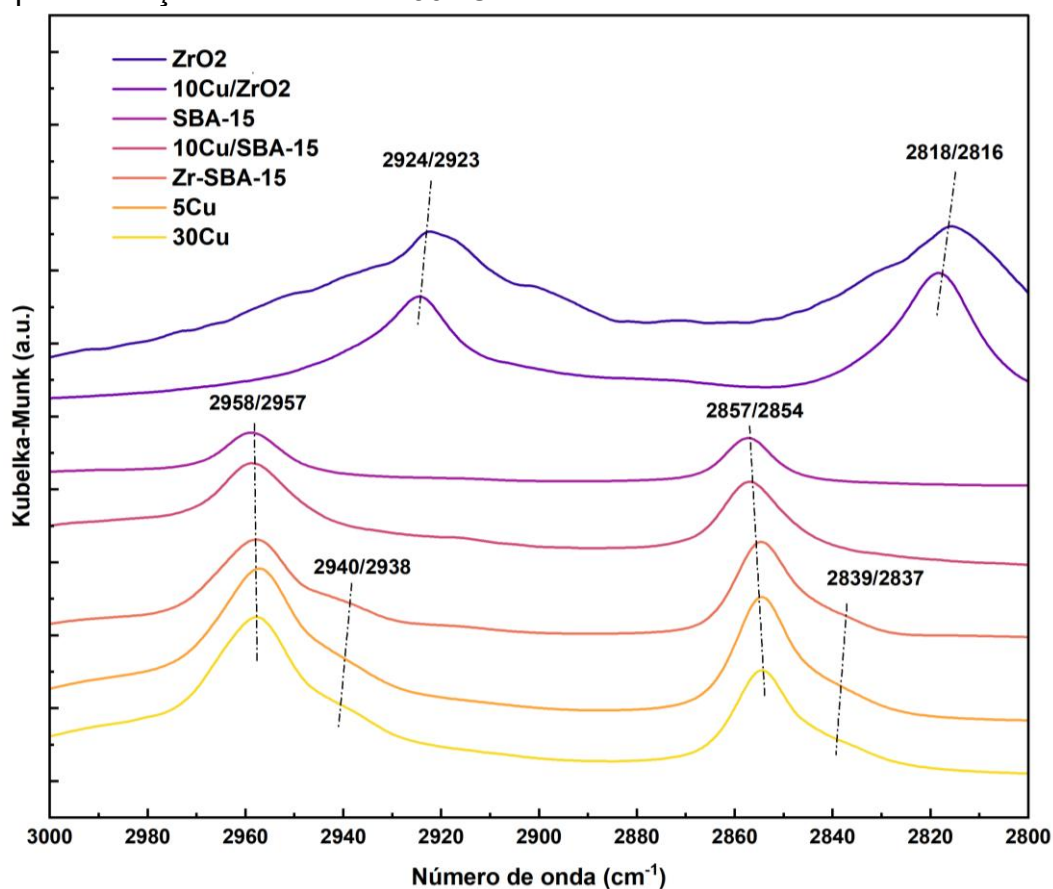
baixa cobertura de espécies adsorvidas, a sobreposição com a banda estrutural da sílica e a limitação experimental na região abaixo de 1200 cm^{-1} .

Na região de estiramento C–H ($3000\text{--}2800\text{ cm}^{-1}$) exibida na Figura 33, observam-se diferenças notáveis associadas ao ambiente de coordenação das espécies metóxi formadas após a adsorção de metanol. Nos materiais ZrO_2 e $10\text{Cu}/\text{ZrO}_2$, as bandas em $2924\text{--}2923$ e $2818\text{--}2816\text{ cm}^{-1}$ podem ser atribuídas, respectivamente, aos modos vibracionais assimétricos e simétricos do metóxi ligado a sítios de ZrO_2 , sendo o pequeno deslocamento na presença de Cu um indicativo de modificações eletrônicas promovida pelo metal. Nos materiais contendo SBA-15 e Zr-SBA-15, surgem bandas em $2958\text{--}2957$ e $2857\text{--}2854\text{ cm}^{-1}$, observadas de forma consistente em todos os suportes à base de silício, sugerindo a formação de espécies Si–O–CH₃. O deslocamento para maiores números de onda, em comparação com o ZrO_2 , indica um ambiente menos iônico e com menor polarização da ligação O–CH₃ (Lavalley, 1996).

Para o Zr-SBA-15 e para os catalisadores 5Cu e 30Cu suportados nesse material, observam-se ombros adicionais em $2940\text{--}2938$ e $2839\text{--}2837\text{ cm}^{-1}$, ausentes no suporte Zr-SBA-15 puro e deslocados em relação ao ZrO_2 bulk. Essas contribuições intermediárias podem estar relacionadas com a presença de metóxi coordenado a espécies Zr–O–Si na matriz da Zr-SBA-15, nas quais o caráter eletrônico do sítio de Zr é modificado por sua incorporação na rede de sílica.

Tendo em vista as limitações encontradas na região de baixo comprimento de onda e as incertezas sobre as atribuições observadas nesse intervalo, é fundamental a comparação entre os experimentos realizados e artigos na literatura para a compreensão das espécies metóxi adsorvidas na superfície dos materiais e, dessa forma, as possíveis atribuições encontradas nesse trabalho foram organizadas na Tabela 9.

Figura 33 - Espectros de infravermelho na região entre 3000 e 2800 cm^{-1} dos materiais ZrO_2 , $10\text{Cu}/\text{ZrO}_2$, SBA-15, $10\text{Cu}/\text{SBA-15}$, Zr-SBA-15, 5Cu e 30Cu na temperatura de 250 $^\circ\text{C}$ após adsorção de metanol a 30 $^\circ\text{C}$.



Fonte: Autoria própria.

Tabela 9 - Comparação das atribuições do metóxi entre este trabalho e outros trabalhos da literatura.

Espécie	Número de onda (cm^{-1})	Referência
$\text{CH}_3\text{O-Zr}$	2940-2938, 2924-2923, 2839-2837, 2818-2816, 1307, 1163-1157	Este trabalho
	2949-2935, 2848-2832	Fisher e Bell (1997)
	2955, 1230, 1135, 1052	Kalered et al. 2024
	2926, 2820, 1149, 1047	Kattel et al. 2016
$\text{CH}_3\text{O-Si}$	2958-2957, 2857-2854	Este trabalho
	2994-2992, 2959-2955, 2856	Fisher e Bell (1997)
CH_3OH (molecular)	1032, 1016	Este trabalho
	1033, 1007, 976	Kalered et al. 2024

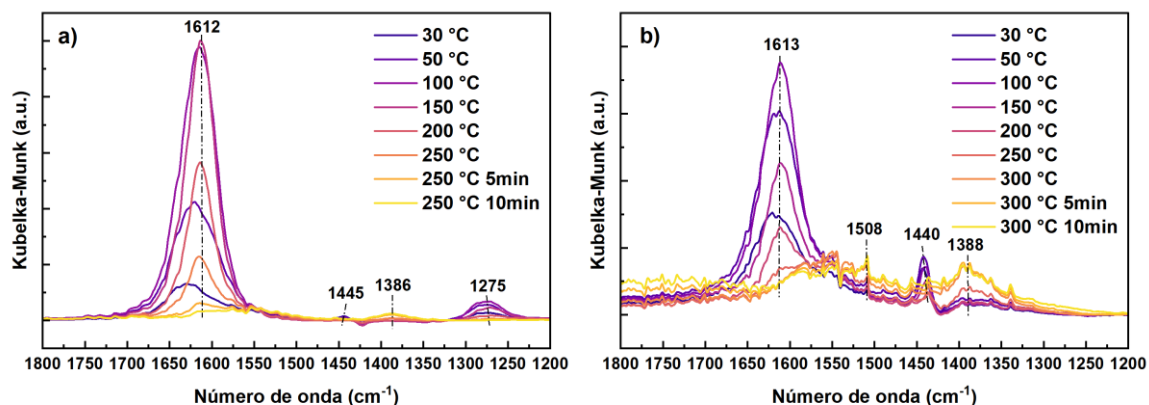
Fonte: Elaborado pelo autor com base em Fisher e Bell (1997) e Kattel et al. (2016).

5.10. Adsorção de CO₂ - DRIFTS

A fim de identificar as espécies carbonato e bicarbonato que podem estar presentes na superfície dos catalisadores em condições reacionais, foram realizados alguns experimentos de adsorção de CO₂ nos materiais 5Cu e 30Cu.

A Figura 34 mostra os espectros obtidos na região do infravermelho entre 1800 e 1200 cm⁻¹ das espécies 5Cu e 30Cu na dessorção de CO₂ por meio da elevação da temperatura. A princípio, nota-se que em 30 °C é possível observar bandas em 1613-1612, 1445-1440 e 1275 cm⁻¹, compatíveis com espécies bicarbonato formadas pela interação entre o CO₂ com as hidroxilas presentes na superfície dos materiais na etapa de adsorção (Fisher e Bell, 1997). À medida que a temperatura é elevada, há a princípio um crescimento da banda relativa ao bicarbonato localizada em 1613-1612 cm⁻¹ até 150 °C para o catalisador 5Cu e até 100 °C para o catalisador 30Cu, que poderia ser entendida como a formação de novas espécies com o CO₂ residual adsorvido, ainda que essa etapa de dessorção com aumento de temperatura tenha sido precedida por 30 min de dessorção à temperatura ambiente com argônio. A partir dessas temperaturas, as bandas associadas ao bicarbonato sofrem uma redução em suas intensidades e duas novas bandas, localizadas em 1508 e 1388-1386 cm⁻¹, se tornam proeminentes, o que é condizente com a transformação dos bicarbonatos em carbonatos. Ressalta-se que a intensidade dos sinais nos experimentos de adsorção de CO₂ eram baixas e é possível que picos menos intensos possam existir, mas foram indistinguíveis dos ruídos nos ensaios de adsorção realizados.

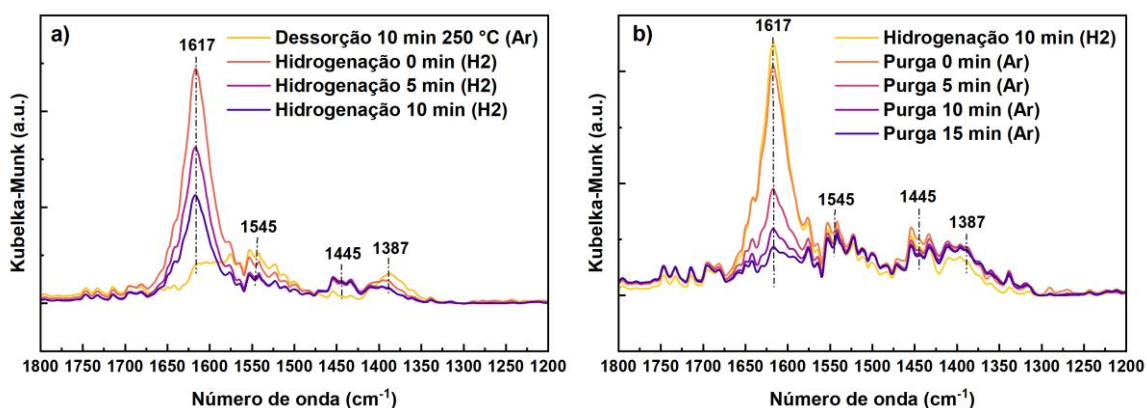
Figura 34 - Espectros de infravermelho na região entre 1800 e 1200 cm⁻¹ dos materiais a) 5Cu e b) 30Cu durante a dessorção de CO₂ sob aquecimento.



Fonte: Autoria própria.

Um experimento adicional foi realizado no material 5Cu para averiguar o fenômeno de conversão de bicarbonatos e carbonatos em formiatos, relatado por Fisher e Bell (1997), e os espectros obtidos estão expostos na Figura 35. Para a execução desse ensaio, assim que se passaram 10 min da dessorção de CO₂ a 250 °C em atmosfera inerte, o gás foi alterado para uma mistura contendo hidrogênio e o espectro foi prontamente coletado. O primeiro espectro (“Hidrogenação 0 min (H₂)”, Figura 35a), logo exibiu a intensificação das bandas correspondentes ao bicarbonato (1617 e 1387 cm⁻¹) e a atenuação das bandas do carbonato (1545 e 1387 cm⁻¹). Nos espectros coletados a seguir em 5 e 10 min, observou-se a redução da intensidade do pico do bicarbonato, que pode estar relacionada à uma possível decomposição a CO₂ dessa espécie e não foi notada nenhuma banda característica do formiato, o que é um indício de que a rota de formação do formiato a partir dos bicarbonatos e carbonatos não foi verificada nesse sistema catalítico. A fim de comparação, a banda do bicarbonato do material estudado por Fisher e Bell desapareceu após 3 min de exposição ao hidrogênio em um experimento similar a este, o que corrobora a inexistência ou baixa predominância da transformação de HCO₃⁻ e CO₃²⁻ a formiato nos catalisadores desenvolvidos nesse trabalho.

Figura 35 - Espectros de infravermelho na região entre 1800 e 1200 cm⁻¹ do catalisador 5Cu durante: a) hidrogenação dos carbonatos a 250 °C e b) exposição do catalisador à um fluxo de gás inerte após a hidrogenação dos carbonatos a 250 °C.



Fonte: Autoria própria.

Uma informação relevante sobre a estabilidade dessas espécies pode ser extraída da Figura 35b. Nessa figura, observa-se o efeito da exposição dos bicarbonatos, os quais foram formados durante a etapa de hidrogenação apresentada

na Figura 35a, ao catalisador a 250 °C sob atmosfera inerte de argônio. A presença e posterior diminuição da banda em 1617 cm⁻¹ indica que os bicarbonatos não são estáveis nessas condições, tendendo a se decompor ou a se converter em carbonatos quando não estão sob atmosfera de H₂.

Os números de ondas das espécies carbonato e bicarbonato foram comparadas com aqueles encontrados por Fisher e Bell (1997) e ambos os valores estão expostos na Tabela 10.

Tabela 10 - Comparação das atribuições dos carbonatos e bicarbonatos entre este trabalho e o de Fisher e Bell (1997).

Espécie	Número de onda (cm⁻¹)	Referência
m-CO₃-Zr (monodentado)	1388-1386	Este trabalho
	1490, 1385-1380	Fisher e Bell (1997)
	1355	Dong et al. (2024)
b-CO₃-Zr (bidentado)	1545	Este trabalho
	1567-1563, 1356	Fisher e Bell (1997)
	1523	Dong et al. (2024)
i-CO₃-Zr (iônico)	1445-1440	Este trabalho
	1449-1435	Fisher e Bell (1997)
b-HCO₃-Zr (bidentado)	1617-1612, 1275	Este trabalho
	1622-1606, 1465-1463	Fisher e Bell (1997)
	1636, 1284	Dong et al. (2024)

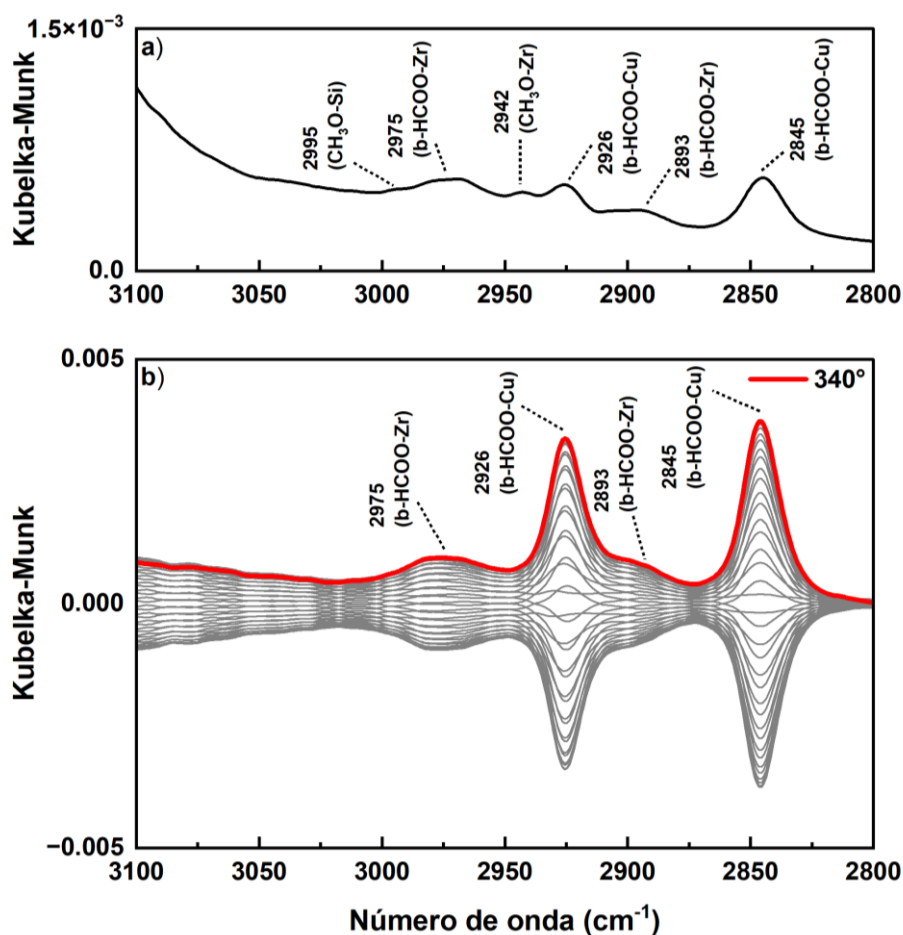
Fonte: Elaborado pelo autor com base em Fisher e Bell (1997).

5.11. ME-PSD-DRIFTS

Os experimentos de modulação-excitação empregando a técnica de DRIFTS foram realizados com o objetivo de obter informações a respeito dos intermediários reacionais presentes nos catalisadores de Cu/Zr-SBA-15, bem como dados qualitativos acerca de suas cinéticas a partir da análise de sensibilidade de fase. Os testes foram realizados com os catalisadores 5Cu e 30Cu de forma a abranger o restante dos materiais e os espectros dos estados estacionários e modulados a 250 °C são mostrados nas Figuras 36 a 45. A atribuição das espécies foi feita com o uso dos dados obtidos nas adsorções previamente exploradas e com auxílio de trabalhos

na literatura. Na perturbação periódica de CO₂, as fases de 0° e 360° são equivalentes e correspondem aos pontos de máxima concentração do reagente no domínio de fase. As espécies moduladas também apresentam uma fase característica, que pode ser interpretada em relação à perturbação imposta pelo CO₂. Espécies com cinética rápida nas etapas de formação e consumo respondem prontamente à modulação do reagente, exibindo pequeno deslocamento de fase, próximo a 360°. Por outro lado, espécies associadas a etapas cineticamente lentas apresentam maior atraso na resposta, resultando em fases mais deslocadas em relação à do CO₂.

Figura 36 - Espectros de infravermelho do estado estacionário (a) e modulados (b) na região entre 3100 e 2800 cm⁻¹ do catalisador 5Cu na reação de hidrogenação do CO₂ a 250 °C e a pressão ambiente.

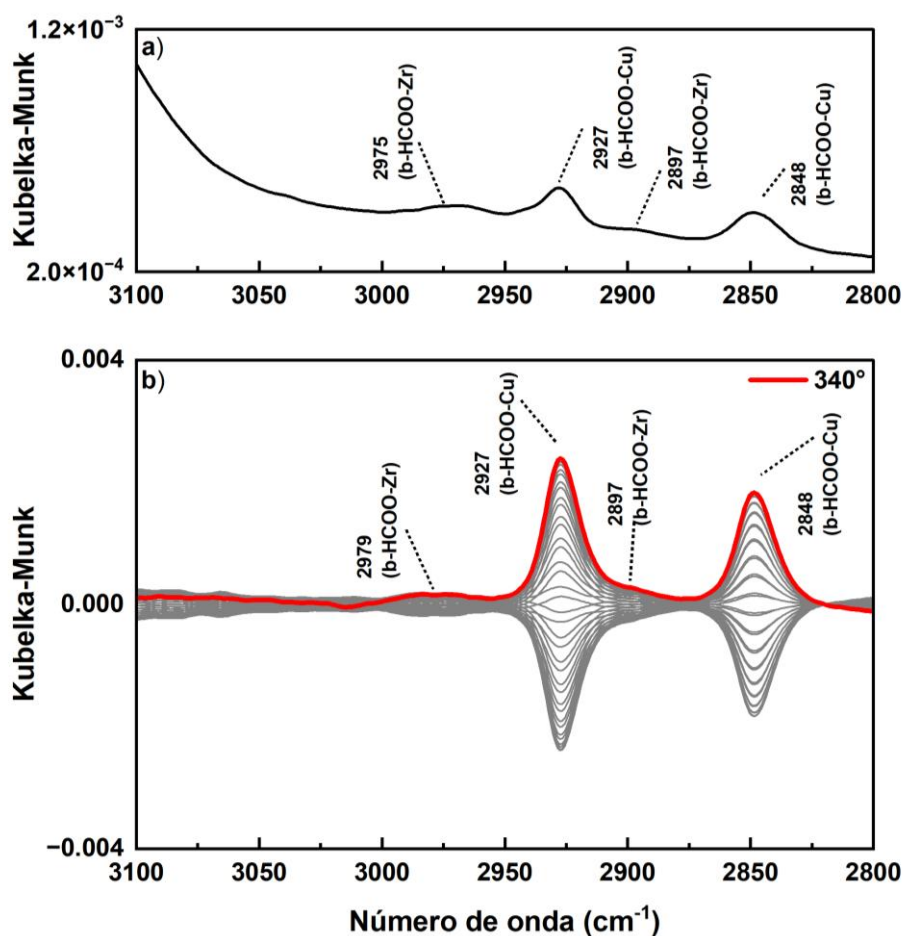


Fonte: Autoria própria.

As Figuras 36 e 37 exibem a região entre 3100 e 2800 cm⁻¹ correspondente aos materiais 5Cu e 30Cu, respectivamente. Observa-se que, em ambos os catalisadores, os formiatos ligados ao cobre e ao zircônio modulam com fase de 340°, o que

corresponde a um atraso de aproximadamente 20° em relação à perturbação de CO₂. Esse pequeno desvio de fase indica que essas espécies apresentam resposta rápida à modulação e cinéticas semelhantes. Por outro lado, as espécies metóxi ligadas à sílica (2995 cm⁻¹) e ao zircônio (2942 cm⁻¹) que aparecem no catalisador 5Cu não apresentaram bandas bem definidas nos espectros modulados. Isso pode ser explicado pelas baixas intensidades dessas espécies nessas regiões, que devem ter sido sobrepostas por bandas adjacentes ou, no caso do CH₃O–Si, pela sua baixa atividade. A maior proporção mássica do suporte Zr-SBA-15 no material 5Cu pode estar relacionada à presença dessas bandas e à não identificação delas no catalisador 30Cu.

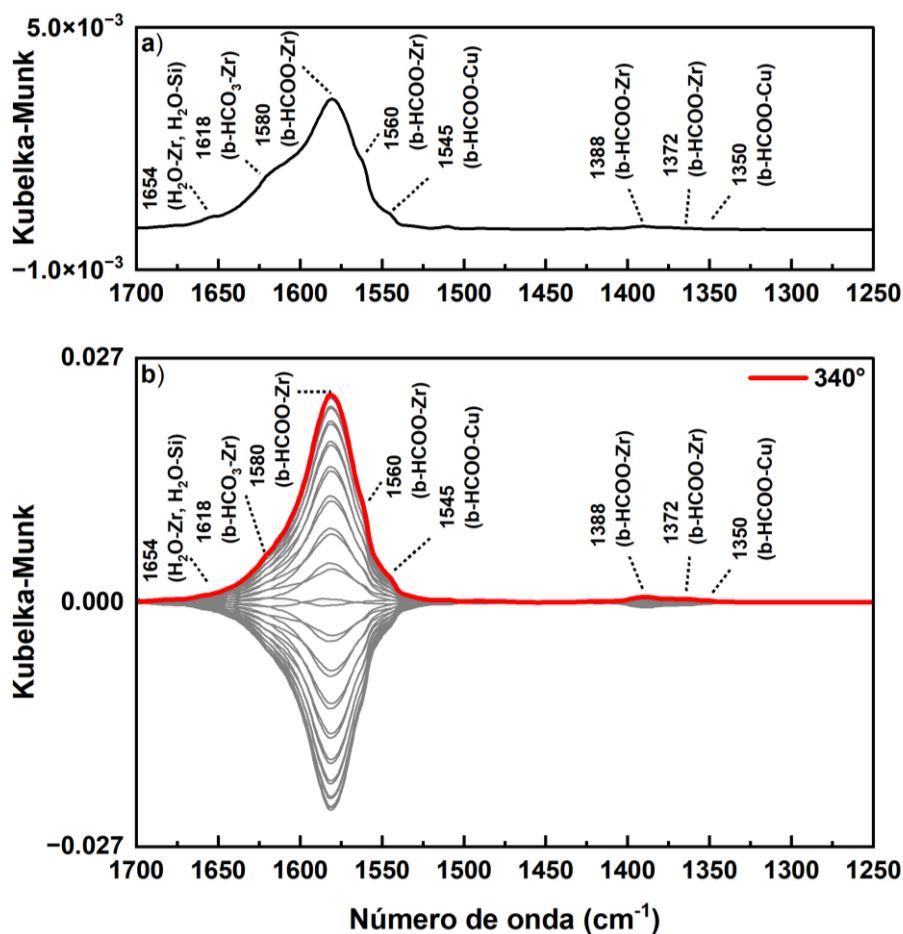
Figura 37 - Espectros de infravermelho do estado estacionário (a) e modulados (b) na região entre 3100 e 2800 cm⁻¹ do catalisador 30Cu na reação de hidrogenação do CO₂ a 250 °C e a pressão ambiente.



Fonte: Autoria própria.

A região entre 1700 e 1250 cm^{-1} é representada nas Figuras 38 e 39, nas quais se destaca a modulação de formiatos ligados ao Cu e ao Zr nos dois catalisadores estudados.

Figura 38 - Espectros de infravermelho do estado estacionário (a) e modulados (b) na região entre 1700 e 1250 cm^{-1} do catalisador 5Cu na reação de hidrogenação do CO_2 a 250 °C e a pressão ambiente.

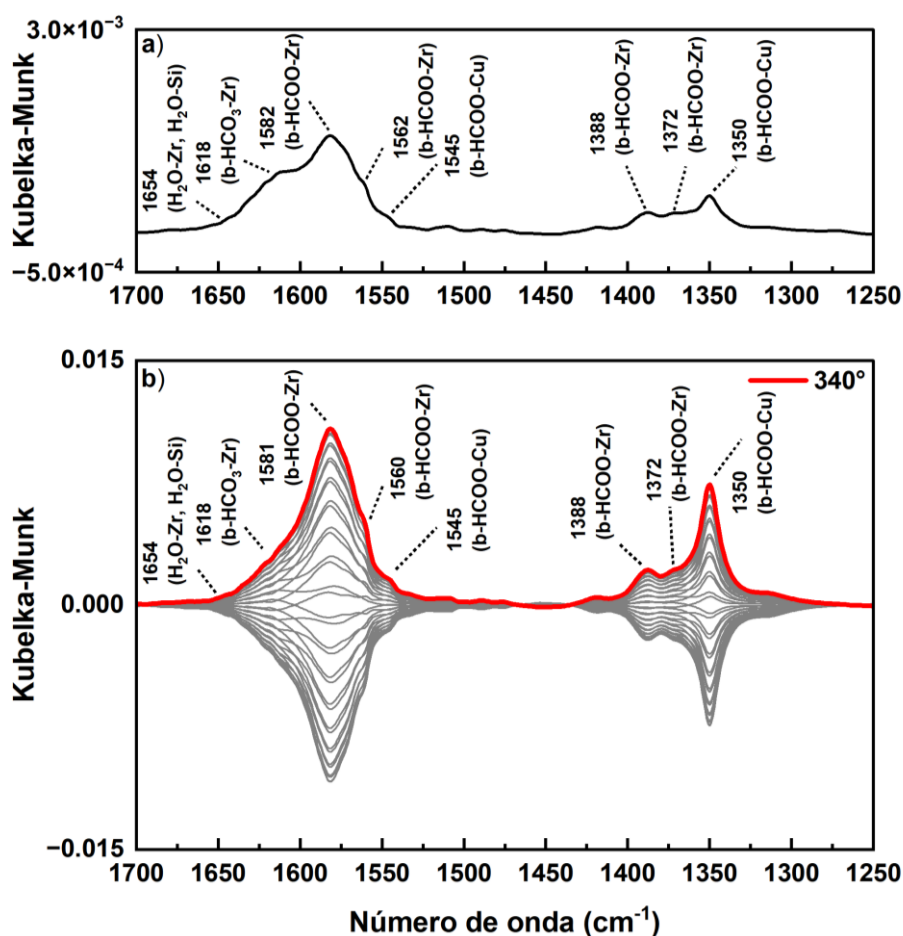


Fonte: Autoria própria.

O intervalo entre 1400 e 1350 cm^{-1} apresenta diferenças significativas, no qual o formiato ligado ao cobre no catalisador 30Cu exibe intensidades superiores às observadas para o catalisador 5Cu, tanto nos espectros de estado estacionário quanto nos espectros modulados. Considerando que as espécies HCOO-Zr localizadas nesse mesmo intervalo de número de onda também apresentam menor intensidade para o catalisador 5Cu, levanta-se a hipótese de que diferenças nas propriedades ópticas e no espalhamento da radiação infravermelha nessa região possam afetar a intensidade relativa das bandas quando comparadas ao material 30Cu, em função

das diferenças espectroscópicas envolvidas nos dois experimentos. Apesar disso, pode-se inferir que, em ambos os catalisadores, o cobre e a zircônia participam da rota reacional, uma vez que essas espécies reacionais estão presentes e apresentam modulação. Ressalta-se ainda que, em concordância com a região das ligações C–H, as espécies formiato ligadas ao Cu e ao Zr apresentam fase de aproximadamente 340°.

Figura 39 - Espectros de infravermelho do estado estacionário (a) e modulados (b) na região entre 1700 e 1250 cm^{-1} do catalisador 30Cu na reação de hidrogenação do CO_2 a 250 °C e a pressão ambiente.

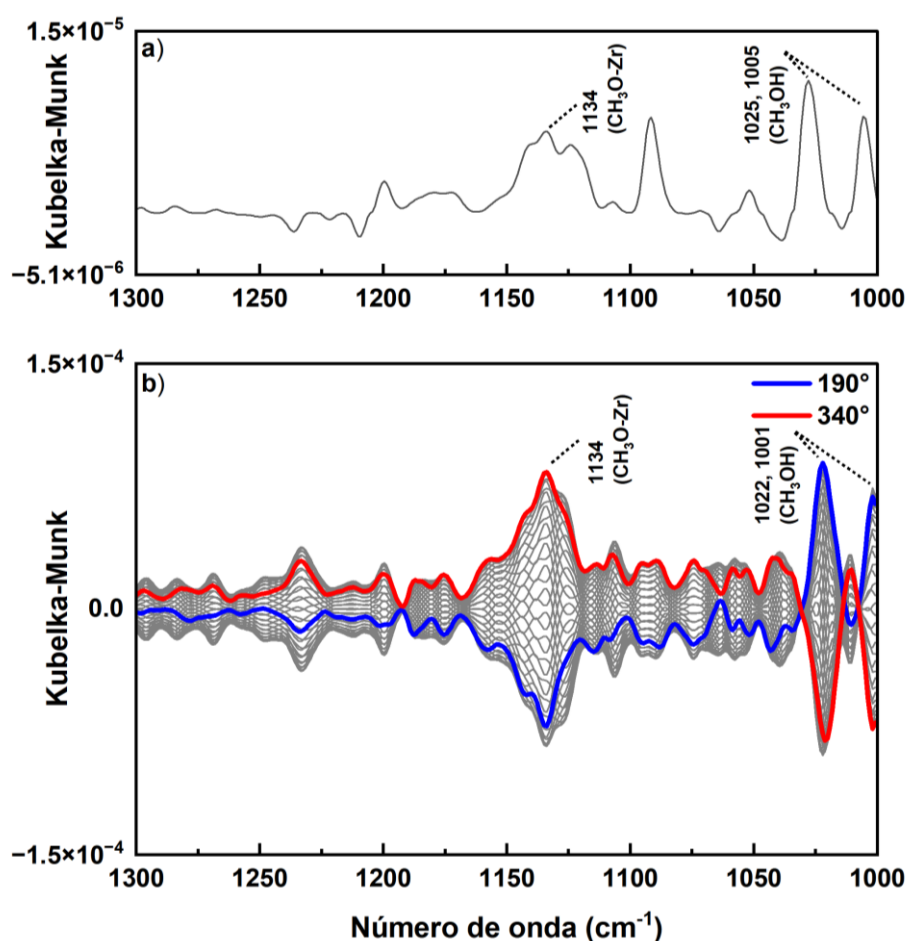


Fonte: Autoria própria.

As Figuras 40 e 41 expõem a região entre 1300 e 1000 cm^{-1} , associada aos estiramentos das ligações C–O de espécies oxigenadas adsorvidas. Como discutido na seção dos experimentos de adsorção de metanol, houve dificuldade em se obter espectros com boa intensidade em todos os experimentos realizados em virtude das características do material e de condições ópticas envolvidas no experimento de

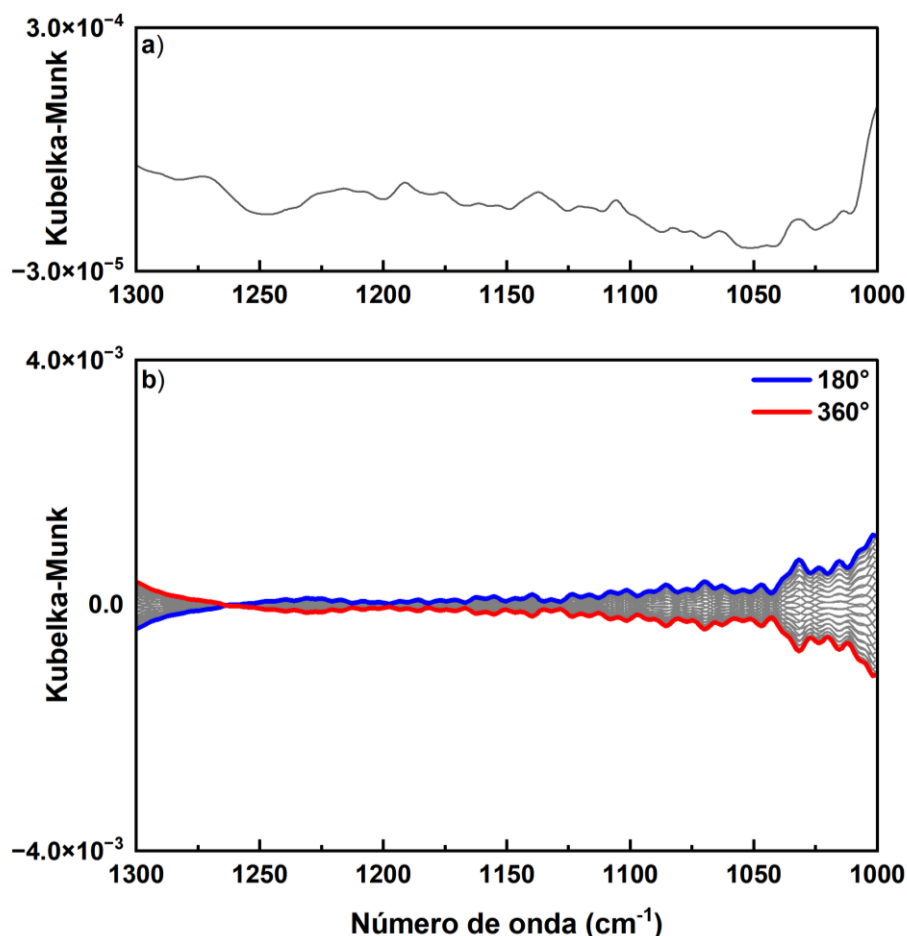
DRIFTS nesse intervalo de número de onda. Nesse sentido, observa-se no espectro de estado estacionário da Figura 41 que não é possível atribuir de forma clara possíveis bandas relativas a espécies metóxi ou ao metanol molecular adsorvido, já que o sinal pode ser facilmente confundido com o ruído. Além disso, as fases de 180° e 360°, nas quais os espectros modulados atingem valores máximo e mínimo, indicam que a variação observada pode estar associada à troca periódica entre os gases Ar e CO₂, uma vez que essas fases correspondem aos momentos em que cada um desses gases atinge sua concentração máxima na corrente de alimentação. Apesar de apresentarem propriedades semelhantes, pequenas diferenças em propriedades físicas, como índice de refração e condutividade térmica, podem provocar oscilações na linha de base do espectro durante o experimento.

Figura 40 - Espectros de infravermelho do estado estacionário (a) e modulados (b) na região entre 1300 e 1000 cm⁻¹ do catalisador 5Cu na reação de hidrogenação do CO₂ a 250 °C e a pressão ambiente.



Fonte: Autoria própria.

Figura 41 - Espectros de infravermelho do estado estacionário (a) e modulados (b) na região entre 1300 e 1000 cm^{-1} do catalisador 30Cu na reação de hidrogenação do CO_2 a 250 $^\circ\text{C}$ e a pressão ambiente.



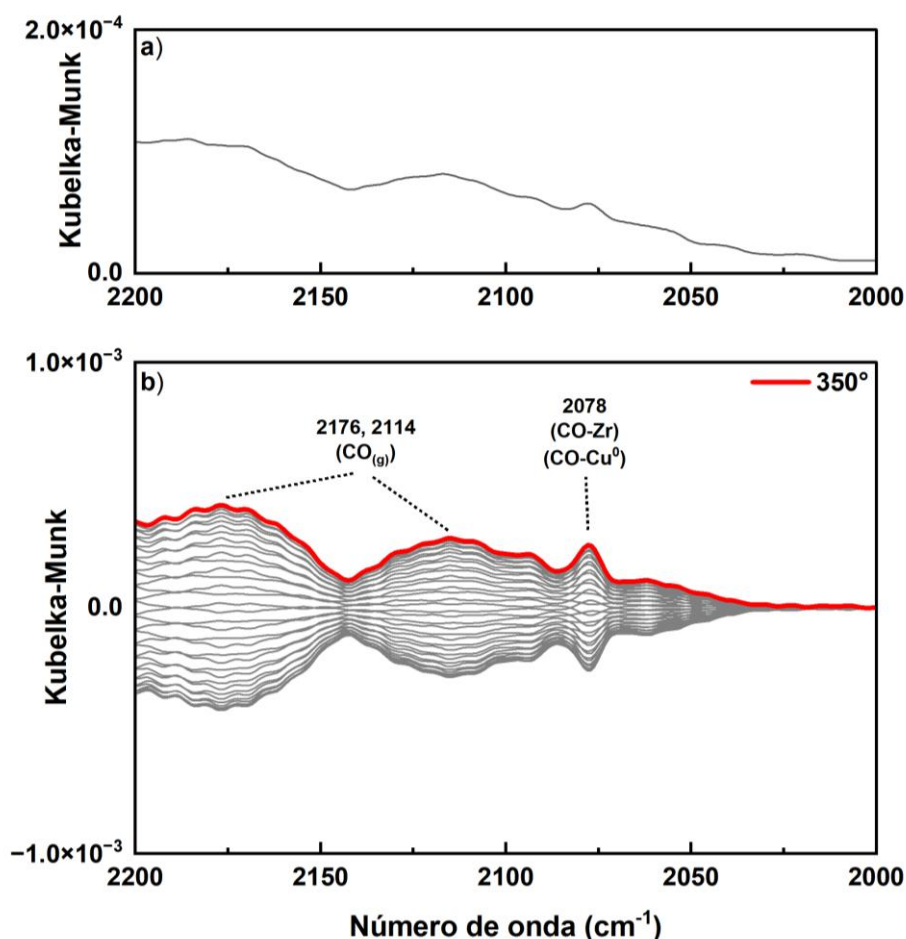
Fonte: Autoria própria.

Por outro lado, para o catalisador 5Cu (Figura 40) foi possível distinguir algumas bandas atribuídas ao metóxi ligado ao Zr, em 1134 cm^{-1} , e ao metanol molecular adsorvido, em 1022 e 1001 cm^{-1} . A fase do $\text{CH}_3\text{O-Zr}$ foi de 340° , enquanto o metanol molecular adsorvido apresentou fase de 190° . Essa diferença de fase entre essas espécies fornece uma informação relevante sobre a cinética do sistema: como as espécies formiato ligadas ao cobre e ao zircônio também apresentam fase próxima de 340° , infere-se que a formação do metóxi ocorre rapidamente, não apresentando atraso significativo em relação ao formiato. Em contrapartida, o fato de o metanol apresentar fase de 190° indica que a etapa de hidrogenação do metóxi a metanol ou a dessorção do metanol podem ser processos relativamente mais lentos, sugerindo que a cinética global do sistema é limitada por ao menos uma dessas etapas. Embora não observado experimentalmente, é possível que espécies metóxi também sejam

formadas em sítios contendo cobre e apresentem atraso ou estejam em fase em relação às espécies formiato. Entretanto, não foram obtidas evidências experimentais que permitam sustentar essa hipótese.

No que diz respeito à região entre 2200 e 2000 cm^{-1} , retratada nas Figuras 42 e 43 para, respectivamente, os catalisadores 5Cu e 30Cu, observou-se CO em sua fase gasosa e CO adsorvido na superfície do catalisador possuindo fase de 350° .

Figura 42 - Espectros de infravermelho do estado estacionário (a) e modulados (b) na região entre 2200 e 2000 cm^{-1} do catalisador 5Cu na reação de hidrogenação do CO_2 a 250°C e a pressão ambiente.

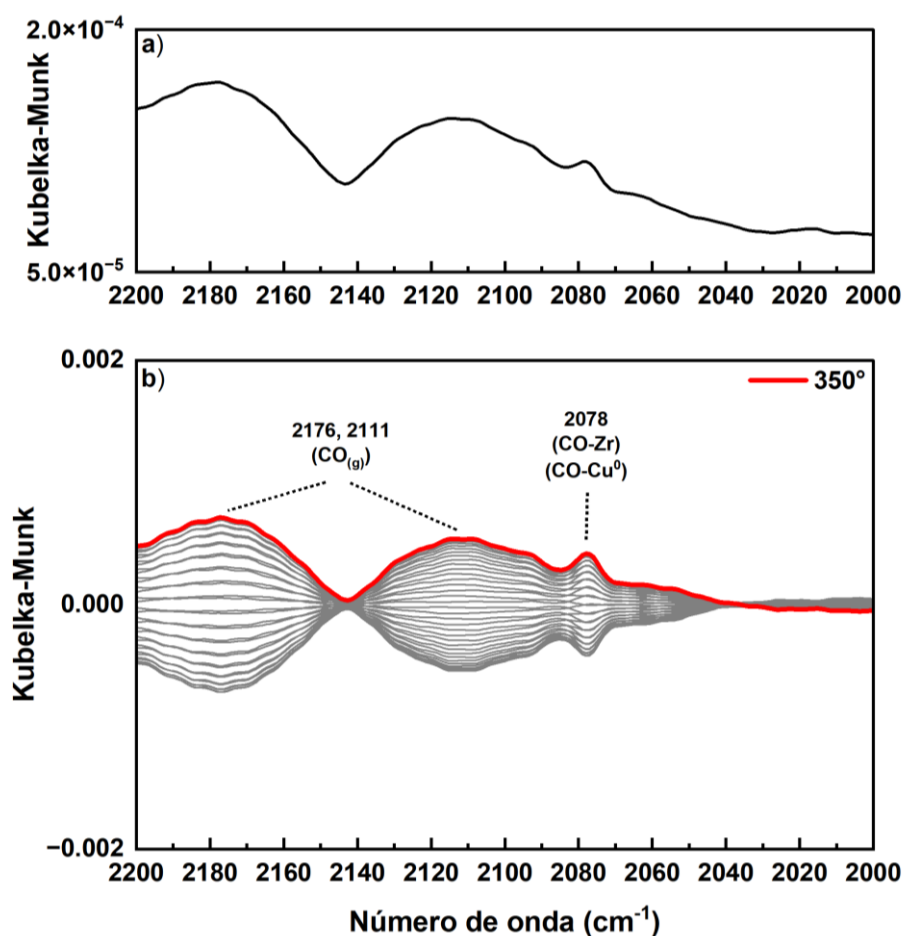


Fonte: Autoria própria.

Como o CO gasoso constitui o produto final da RWGS, o pequeno desvio de fase em relação à perturbação indica uma resposta relativamente rápida dessa reação às oscilações impostas ao sistema. Esse comportamento contrasta com o observado para o metanol nos experimentos discutidos anteriormente, cuja fase sugere uma

resposta mais lenta. A atribuição da banda em 2078 cm^{-1} ainda é objeto de debate na literatura recente, uma vez que não há consenso quanto ao átomo ao qual o CO se encontra coordenado, seja cobre ou zircônio (Kalered et al., 2024). Ressalta-se que essa banda não foi observada nos experimentos de adsorção de CO, contudo, não se pode descartar a possibilidade de deslocamento do pico sob condições reacionais.

Figura 43 - Espectros de infravermelho do estado estacionário (a) e modulados (b) na região entre 2200 e 2000 cm^{-1} do catalisador 30Cu na reação de hidrogenação do CO_2 a $250\text{ }^\circ\text{C}$ e a pressão ambiente.

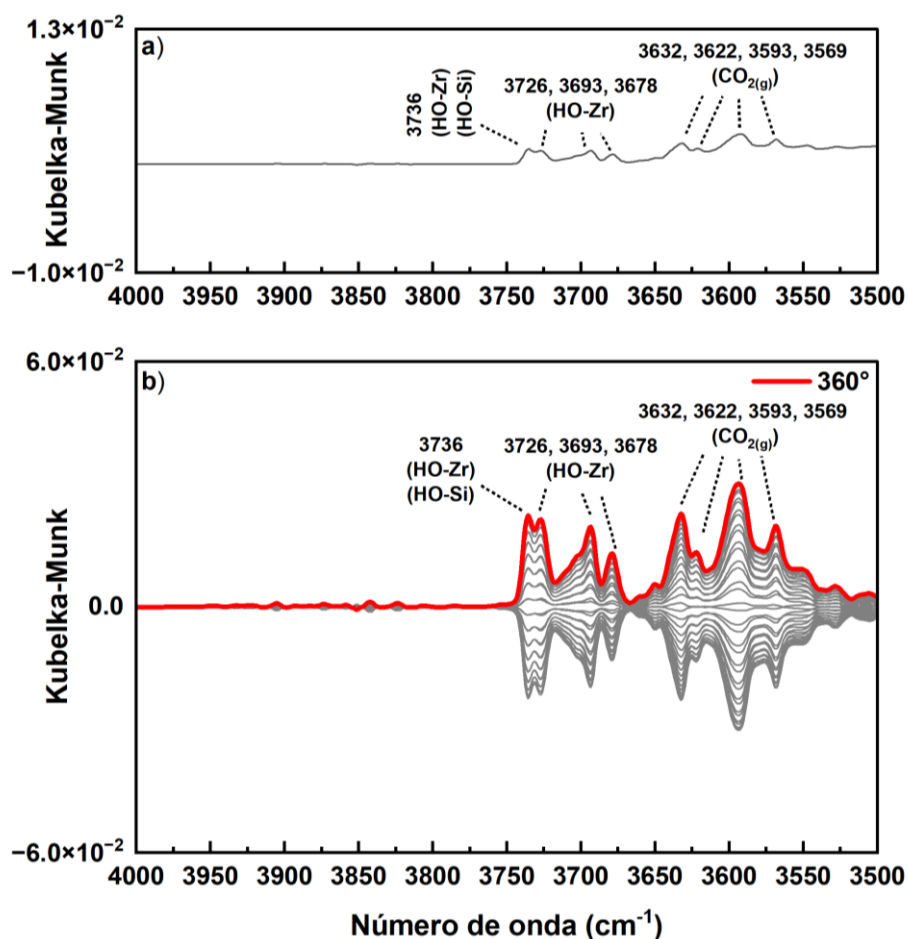


Fonte: Autoria própria.

Na região entre 4000 e 3500 cm^{-1} , que fornece informações a respeito dos estiramentos das ligações O-H das hidroxilas superficiais, verifica-se que as hidroxilas ligadas ao Zr e Si apresentam fase de 360° , como exibido nas Figuras 44 e 45, o que representa uma resposta praticamente imediata à modulação de CO_2 . Conforme ilustrado na Figura 3, tanto a rota da carboxila quanto a rota do formiato incluem etapas que geram grupos OH e, assim, a dinâmica de cobertura observada nos

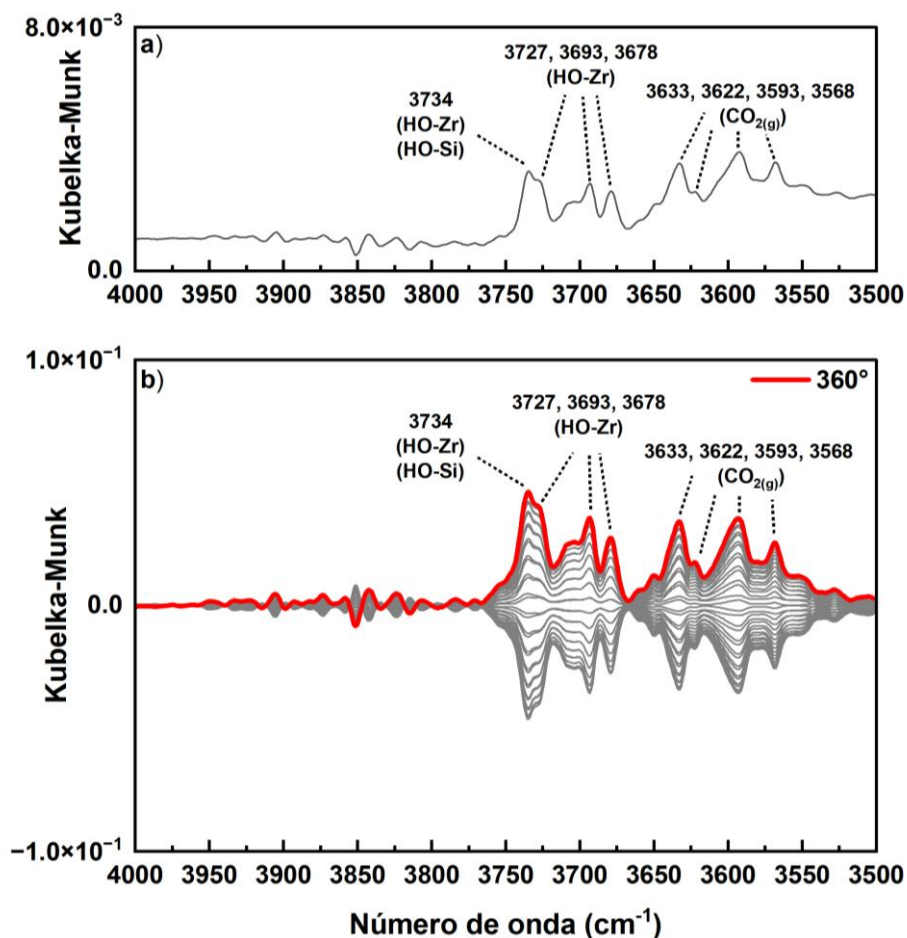
espectros modulados resulta da contribuição simultânea de ambos os caminhos reacionais. Além disso, como no sistema reacional há a constante formação de água, é possível que haja a adsorção molecular e dissociativa de H₂O na superfície do catalisador. Nesse contexto, não é possível discretizar a contribuição das hidroxilas provenientes de cada rota individualmente. Ainda assim, pode-se supor que as etapas responsáveis pela formação dessas espécies não constituem etapas limitantes das reações de formação de CO e de metanol, visto que as fases das hidroxilas e as fases das espécies que sucedem sua geração, que seriam o metóxi (340°) e o CO (350°), possuem pequeno desvio de fase.

Figura 44 - Espectros de infravermelho do estado estacionário (a) e modulados (b) na região entre 4000 e 3500 cm⁻¹ do catalisador 5Cu na reação de hidrogenação do CO₂ a 250 °C e a pressão ambiente.



Fonte: Autoria própria.

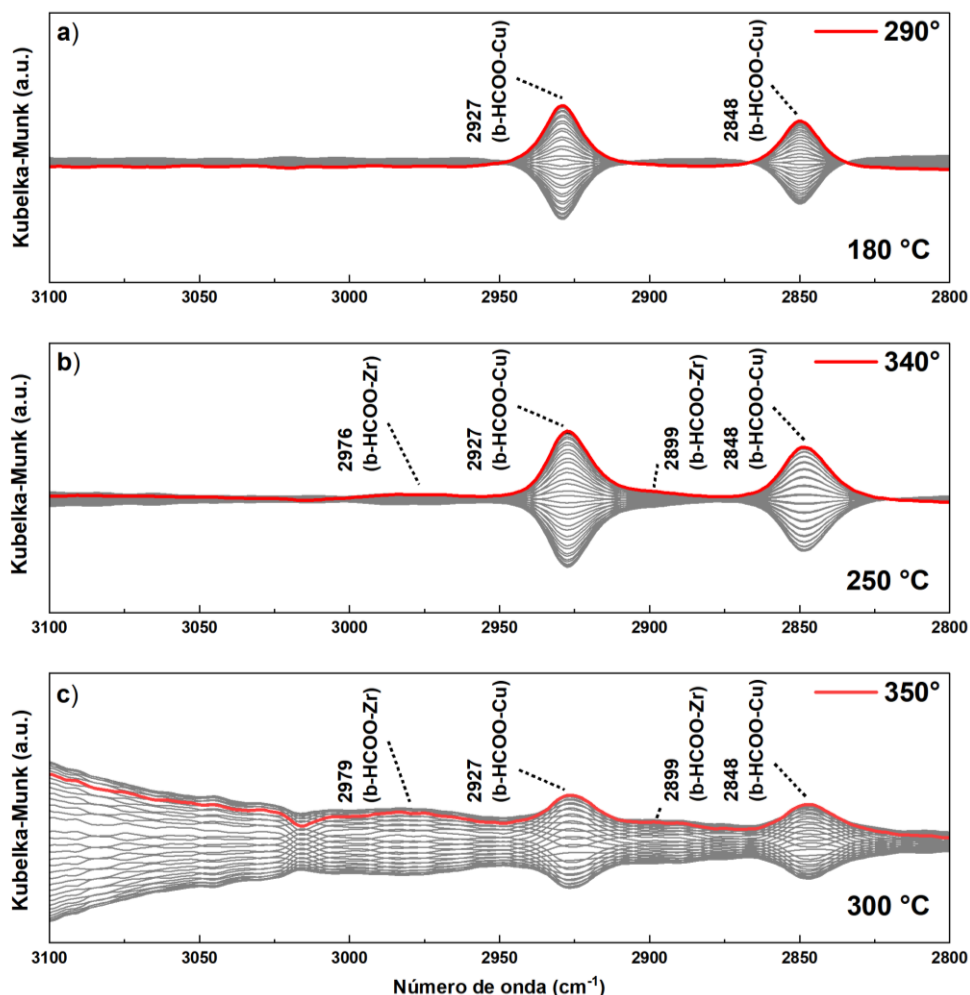
Figura 45 - Espectros de infravermelho do estado estacionário (a) e modulados (b) na região entre 4000 e 3500 cm^{-1} do catalisador 30Cu na reação de hidrogenação do CO_2 a 250 $^{\circ}\text{C}$ e a pressão ambiente.



Fonte: Autoria própria.

O efeito da temperatura também foi avaliado nos experimentos de ME-DRIFTS para o catalisador 30Cu e os espectros modulados estão expostos nas Figuras 46 a 50. Todos os outros materiais testados apresentaram comportamento similar ao catalisador 30Cu, porém as intensidades das bandas do bicarbonato e carbonato nesse material foram as mais expressivas e, portanto, ele foi escolhido para ser apresentado.

Figura 46 - Espectros de infravermelho modulados na região entre 3100 e 2800 cm^{-1} do catalisador 30Cu na reação de hidrogenação do CO_2 a pressão ambiente em três diferentes temperaturas: a) 180 $^{\circ}\text{C}$; b) 250 $^{\circ}\text{C}$, e c) 300 $^{\circ}\text{C}$.



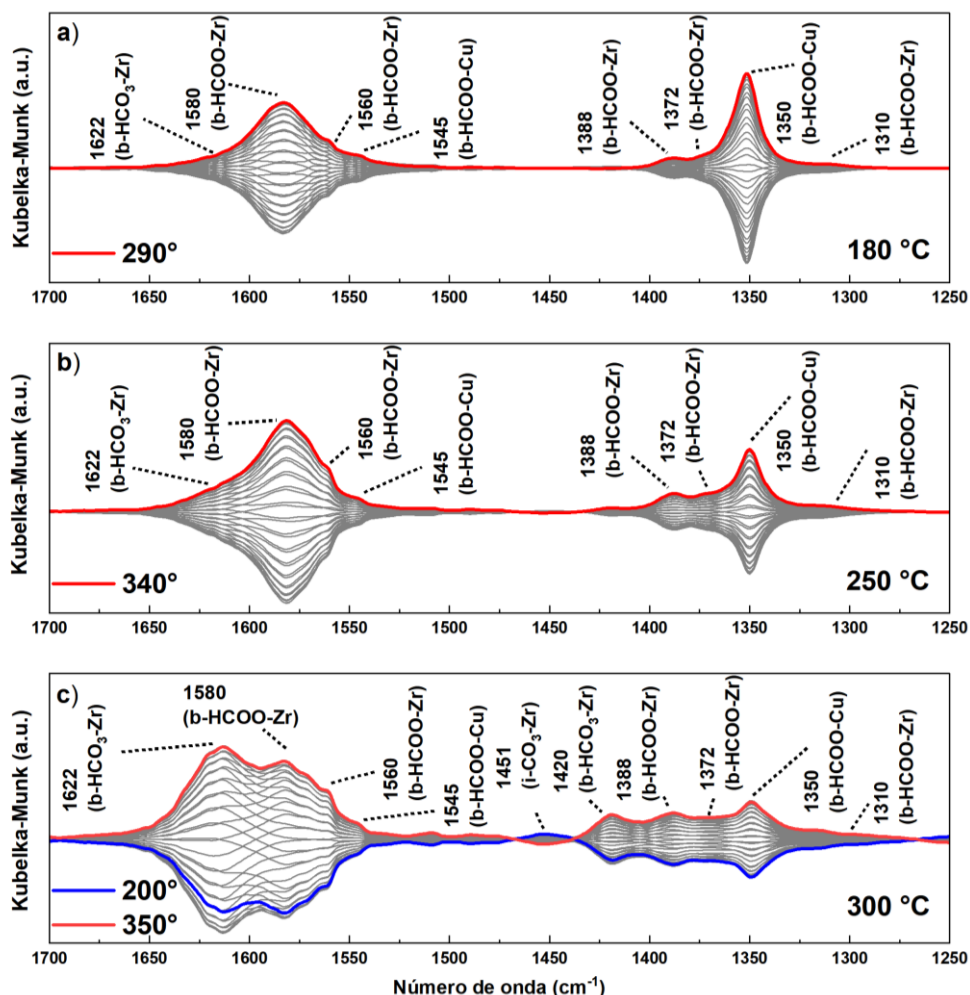
Fonte: Autoria própria.

Para a região de estiramento das ligações C–H, apresentada na Figura 46, observa-se que o aumento da temperatura provoca a redução dos desvios de fase das espécies formiato ligadas ao cobre e ao zircônio em relação à perturbação de CO_2 . Esse comportamento pode ser atribuído ao aumento das constantes cinéticas das etapas superficiais com a temperatura, o que reduz o tempo característico de resposta dessas espécies à modulação. A partir da dependência da fase com a temperatura, foi estimada uma energia de ativação aparente dinâmica assumindo uma resposta cinética de primeira ordem para as espécies formiato, resultando em um valor de 50,2 kJ/mol, o qual é compatível com dados reportados na literatura para sistemas semelhantes (Jiang et al., 2020; Kattel et al., 2016).

O intervalo entre 1700 e 1250 cm^{-1} apresentado na Figura 47 mostra que as espécies formiato ligadas ao cobre apresentam menor variação de intensidade durante a modulação quando comparadas às espécies formiato ligadas ao zircônio. Esse comportamento pode ser atribuído à menor cobertura de HCOO^* na superfície de Cu, uma vez que o zircônio apresenta maior afinidade por espécies oxigenadas, favorecendo a estabilização de formiatos em sua superfície, mesmo com a elevação de temperatura.

Outro aspecto evidente é o aumento da intensidade da banda atribuída ao bicarbonato ligado ao Zr, modulando em 1622 cm^{-1} com fase de aproximadamente 350°, bem como da banda atribuída ao carbonato em 1451 cm^{-1} , com fase de aproximadamente 200°. Conforme observado no experimento de hidrogenação após a adsorção de CO_2 (Seção 5.10), o emprego de uma atmosfera redutora a 250 °C resulta na conversão das espécies carbonato em bicarbonatos. A posterior inserção de uma atmosfera inerte (Ar) nesta mesma temperatura faz com que essas espécies bicarbonato sejam transformadas em carbonatos, sem que seja observada a formação de formiatos. Dessa forma, a modulação observada para bicarbonatos e carbonatos pode ser interpretada como resultado da interconversão entre essas espécies superficiais à medida que o ambiente alterna entre uma atmosfera mais redutora (Ar/H_2) e uma atmosfera relativamente mais oxidante (CO_2/H_2), o que desloca o equilíbrio em direção à formação de carbonatos. Ressalta-se que, por apresentar um desvio de fase de apenas aproximadamente 10° em relação à perturbação de CO_2 , os bicarbonatos respondem rapidamente à presença desse reagente. Esse comportamento sugere que sua formação é predominantemente determinada pela pronta interação do CO_2 com as hidroxilas superficiais disponíveis do material. Em contraste, os carbonatos apresentam uma cinética mais lenta, dado a fase de 200°, o que pode estar associado à sua formação a partir da conversão de bicarbonatos sob condições relativamente menos redutoras.

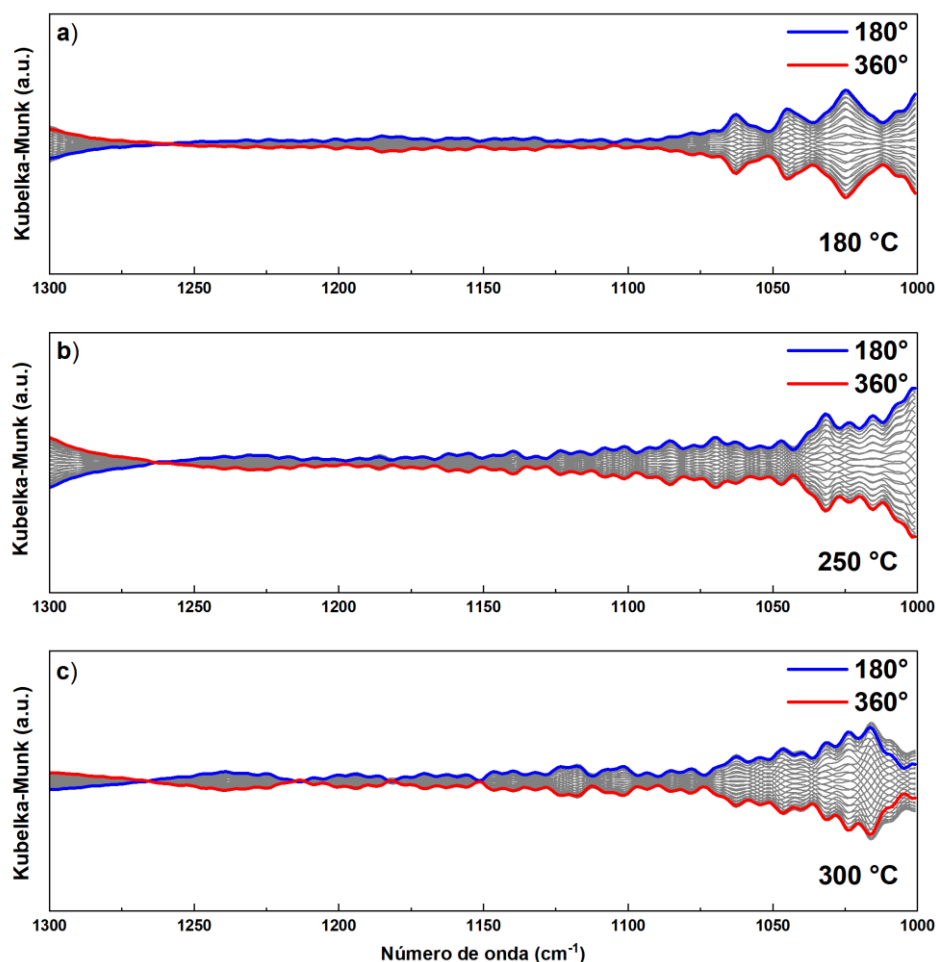
Figura 47 - Espectros de infravermelho modulados na região entre 1700 e 1250 cm^{-1} do catalisador 30Cu na reação de hidrogenação do CO_2 a pressão ambiente em três diferentes temperaturas: a) 180 $^\circ\text{C}$; b) 250 $^\circ\text{C}$, e c) 300 $^\circ\text{C}$.



Fonte: Autoria própria.

No que diz respeito à região entre 1300 e 1000 cm^{-1} , exibida na Figura 48, observa-se que diferenças nas propriedades espectroscópicas e físico-químicas entre o CO_2 e o argônio provocaram oscilações na linha de base durante a modulação. Esse efeito provavelmente mascarou os sinais das bandas atribuídas às espécies metóxi e metanol, o que impossibilitou uma análise confiável dessas espécies nessa região espectral.

Figura 48 - Espectros de infravermelho modulados na região de 1300 e 1000 cm^{-1} do catalisador 30Cu na reação de hidrogenação do CO_2 a pressão ambiente em três diferentes temperaturas: a) 180 $^{\circ}\text{C}$; b) 250 $^{\circ}\text{C}$, e c) 300 $^{\circ}\text{C}$.

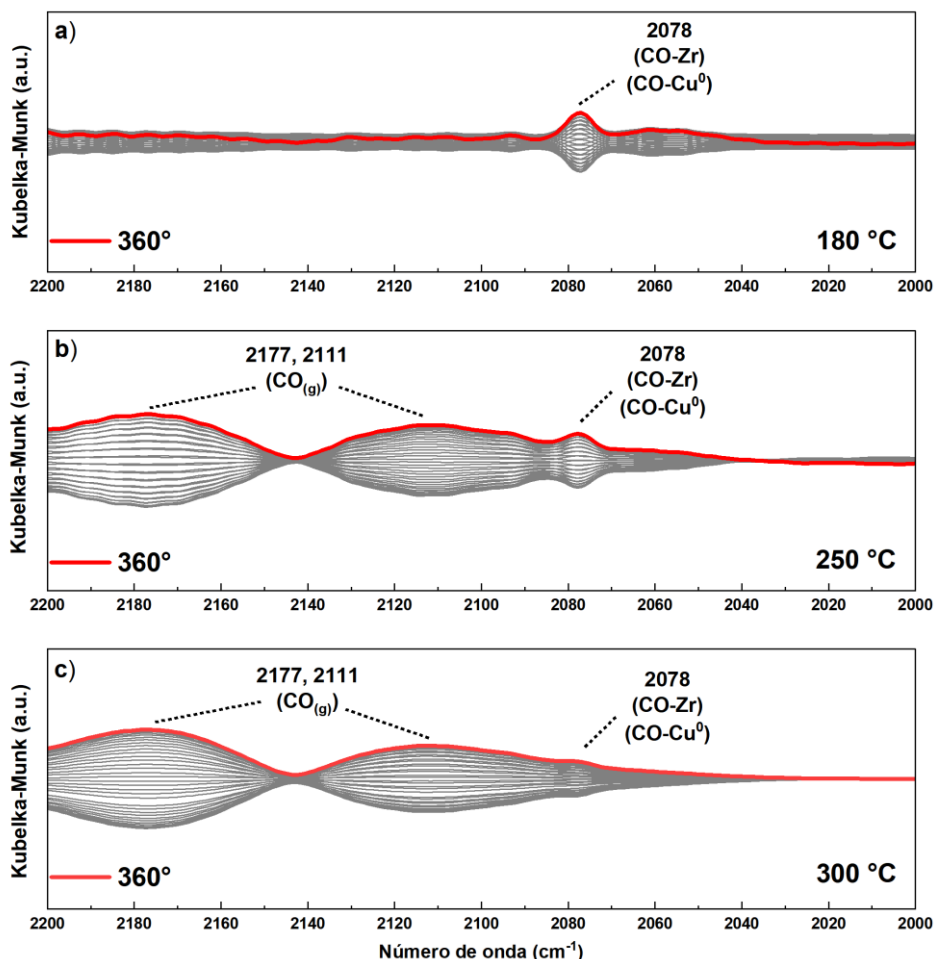


Fonte: Autoria própria.

A Figura 49 mostra a região entre 2200 e 2000 cm^{-1} , em que se visualiza o comportamento do CO gasoso e do CO adsorvido. Na temperatura de 180 $^{\circ}\text{C}$, não se verifica a banda de CO gás e isso pode ser explicado pela menor atividade catalítica do material em menor temperatura e ao equilíbrio do sistema deslocado no sentido da formação do metanol. A elevação da temperatura provoca o aumento da produção de CO e isso é observado com o aparecimento das bandas de $\text{CO}_{(\text{g})}$ em 2177 e 2111 cm^{-1} . Quanto ao CO adsorvido, haja visto que o processo físico de dessorção é endotérmico, era esperado que o aumento da temperatura fosse refletido na redução da quantidade de CO fracamente ligado ao Cu ou ao Zr e isso é constatado na

redução, em relação às bandas de CO gasoso, da intensidade da banda de CO-Zr/CO-Cu⁰. Em todas as temperaturas estudadas, o CO, seja ele adsorvido ou em sua forma gasosa, apresentou fase de 360° (desvio de fase igual a 0°), que corresponde a uma resposta que coincide com a perturbação de CO₂ da alimentação e que sugere que a RWGS possui etapas intermediárias com cinética rápida, já que esse produto é produzido logo que o reagente fornecedor de carbono é introduzido.

Figura 49 - Espectros de infravermelho modulados na região entre 2200 e 2000 cm⁻¹ do catalisador 30Cu na reação de hidrogenação do CO₂ a pressão ambiente em três diferentes temperaturas: a) 180 °C; b) 250 °C, e c) 300 °C.

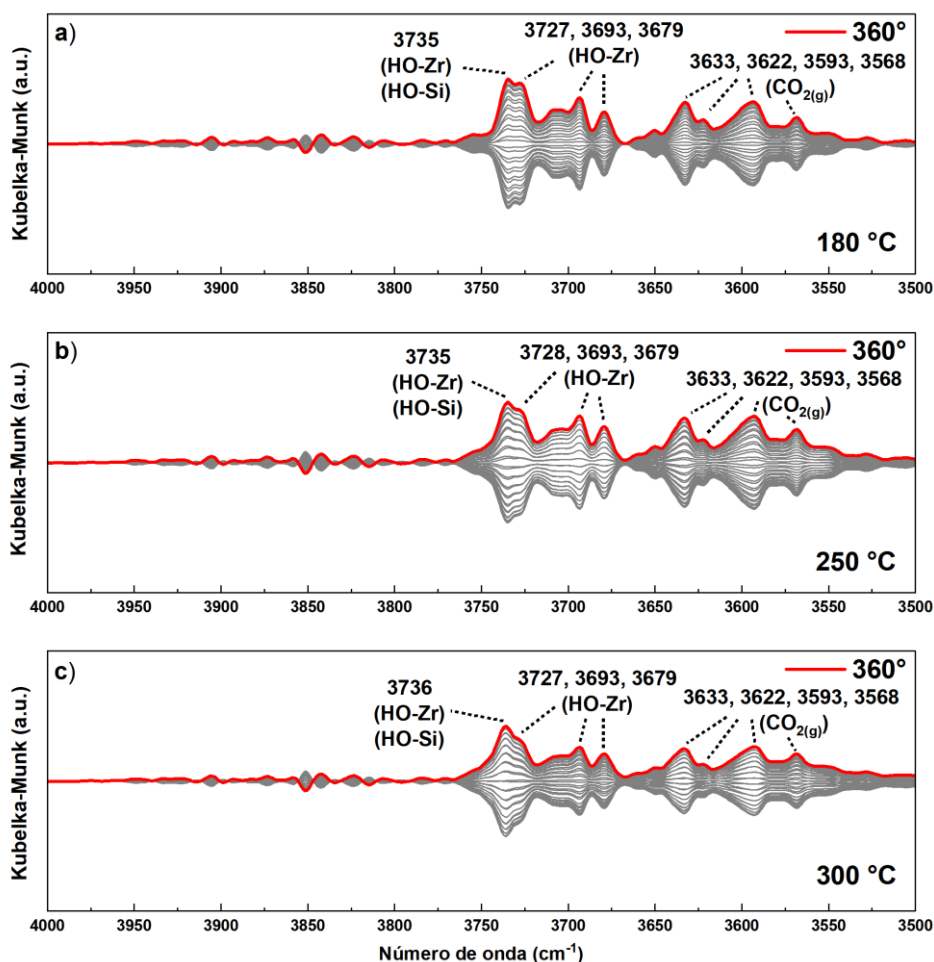


Fonte: Autoria própria.

O comportamento das hidroxilas com a alteração de temperatura pode ser observado na Figura 50. Assim como visto nos experimentos dos catalisadores 5Cu e 30Cu a 250 °C, nesse teste as hidroxilas também demonstraram fase de 360°. No que

tange à temperatura, não houve mudanças expressivas no perfil dos espectros no intervalo entre 180 e 300 °C. Uma das suposições anteriores era que a adsorção da água pudesse influenciar nas bandas observadas, contudo, caso isso ocorresse seria observado a redução das bandas das hidroxilas com o aumento da temperatura. Dessa forma, como os espectros sofreram variação mínima com as alterações da condição reacional, compreende-se que as bandas de OH estão relacionadas principalmente com as etapas intermediárias da rota da carboxila ou da rota do formiato, as quais geram hidroxilas, sendo que não foi possível distinguir a contribuição de cada um desses caminhos reacionais.

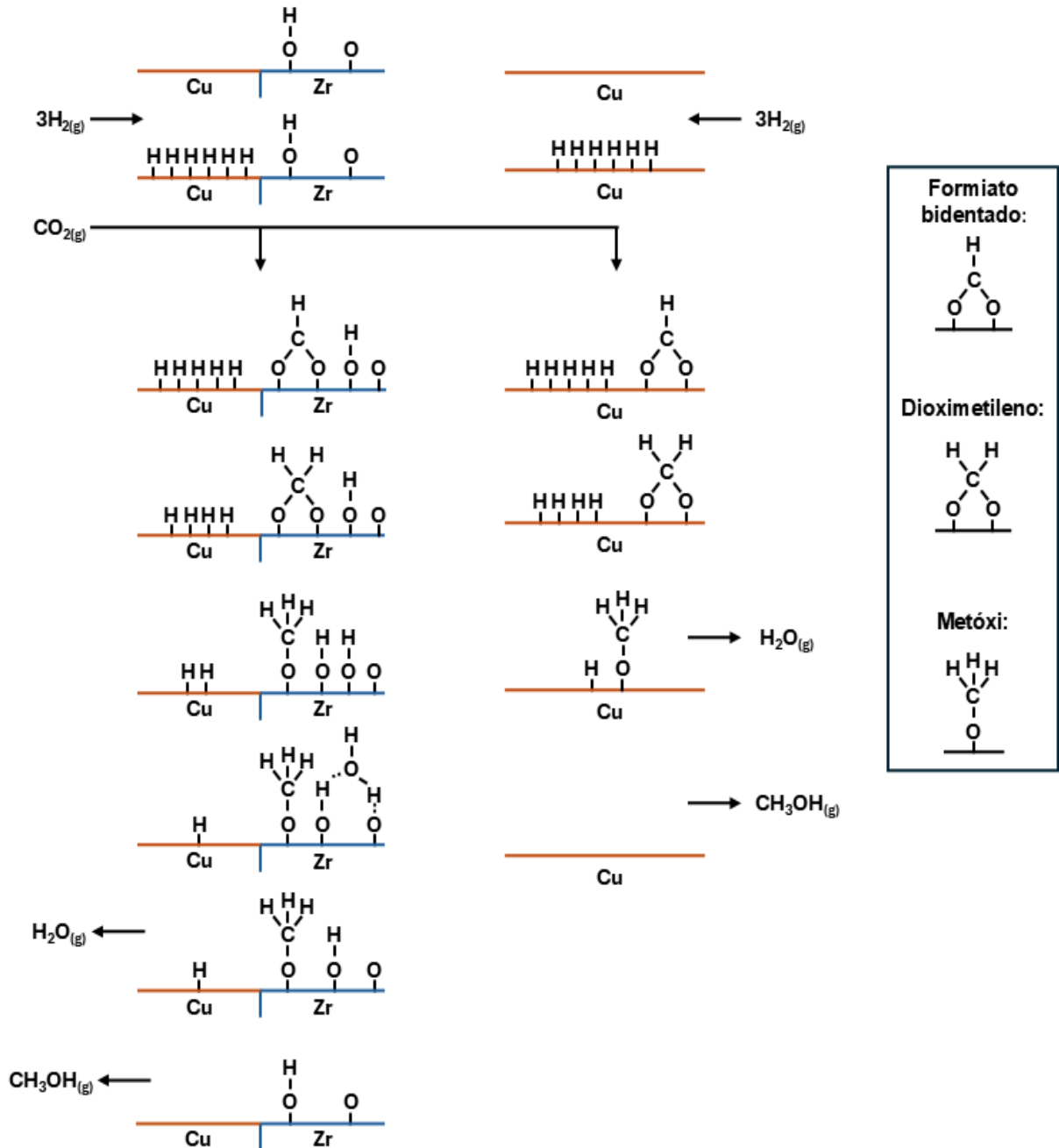
Figura 50 - Espectros de infravermelho modulados na região entre 4000 e 3500 cm^{-1} do catalisador 30Cu na reação de hidrogenação do CO_2 a pressão ambiente em três diferentes temperaturas: a) 180 °C; b) 250 °C, e c) 300 °C.



Fonte: Autoria própria.

O conjunto de dados obtidos nos experimentos de espectroscopia no infravermelho, aliado às informações disponíveis na literatura (Fisher; Bell, 1997; Fisher et al., 1996; Podrojková et al., 2020), permite propor possíveis caminhos reacionais envolvidos na síntese de metanol nos catalisadores estudados neste trabalho, a qual está apresentada na Figura 51. De forma geral, os mecanismos propostos apresentam algumas diferenças em relação ao modelo descrito por Fisher e Bell (1997). A primeira refere-se à formação das espécies formiato, uma vez que os resultados obtidos neste trabalho indicam que esses intermediários não são formados a partir da rota envolvendo carbonatos ou bicarbonatos, como sugerido no mecanismo originalmente proposto. Além disso, foi considerada uma rota adicional de hidrogenação do CO₂ diretamente na superfície do cobre. Essa hipótese é consistente com observações da literatura que mostram que catalisadores à base de cobre suportados em materiais relativamente inertes também são capazes de promover a síntese de metanol, indicando que o próprio cobre deve oferecer um caminho reacional viável para a conversão do CO₂ (Ren et al., 2022) e que também é visto pela modulação do formiato ligado ao cobre nos experimentos de ME-PSD-DRIFTS. Por fim, no esquema referente à rota que envolve exclusivamente o cobre, a água foi representada como sendo prontamente dessorvida após sua formação. Essa representação se baseia no fato de que, diferentemente do zircônio, o cobre apresenta menor afinidade por hidroxilas superficiais, o que favorece a rápida remoção dessa espécie da superfície catalítica (Tanabea; Yamaguchi, 1994). De forma sucinta, em ambos os caminhos reacionais os formiatos são formados diretamente a partir da interação dos hidrogênios dissociados presentes na superfície do material com o CO₂, possivelmente via o mecanismo de Eley-Rideal (Quan et al., 2019). Na sequência, os formiatos são hidrogenados a dioximetileno e um dos oxigênios dessa espécie rompe sua ligação com o carbono e reage com um hidrogênio, formando uma hidroxila e uma espécie metóxi. Por fim, esse metóxi é convertido a metanol por sua hidrogenação final, que, então, é dessorvido e torna disponível o sítio ativo para um novo ciclo de reação.

Figura 51 - Mecanismo proposto da hidrogenação do CO₂ a metanol para os catalisadores desenvolvidos neste trabalho.



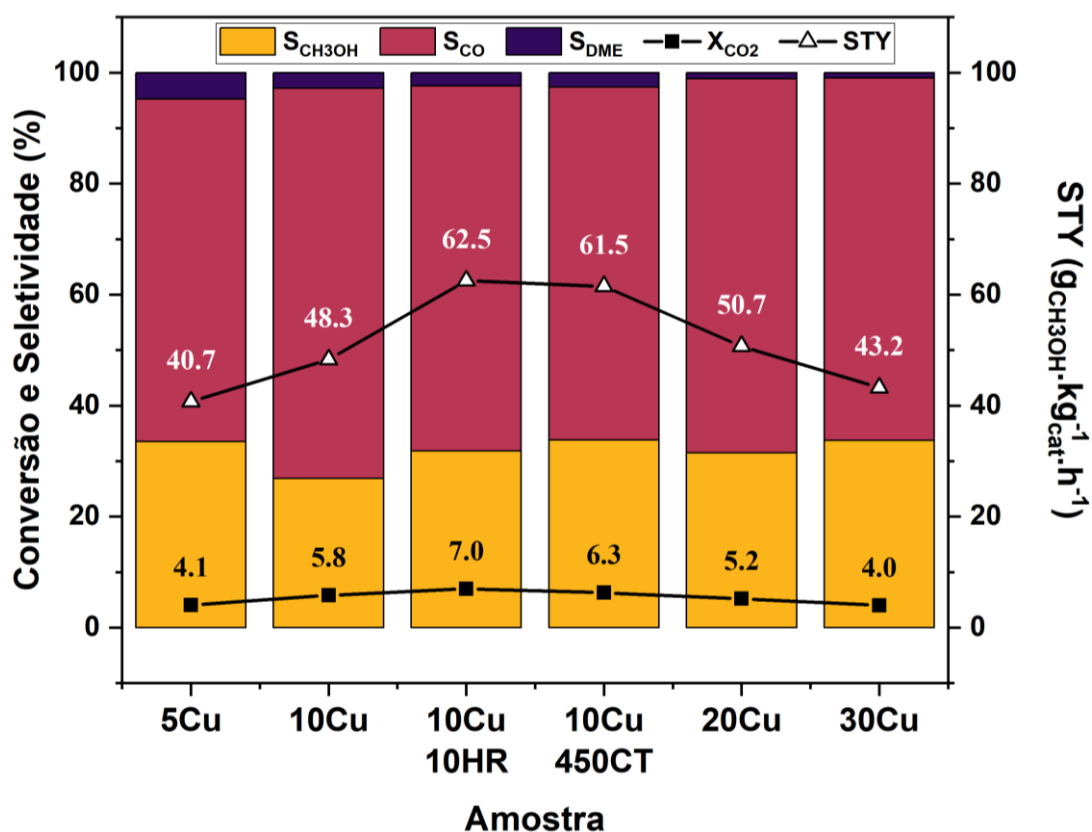
Fonte: Elaborado pelo autor.

5.12. Avaliação catalítica

A atividade catalítica dos catalisadores foi avaliada a pressão de 30 bar, temperatura de 250 °C e velocidade espacial de 9600 mL.g_{cat}⁻¹.h⁻¹ e os resultados estão representados na Figura 52.

Constata-se que a seletividade para a formação de metanol de todos os catalisadores variou entre 27 e 34%, sem apresentar alguma diferença ou tendência significativa. Nesses materiais também é verificado a formação do dimetil éter (DME), a qual exibe maior seletividade no material contendo o menor teor de cobre e que pode ser explicado pela maior quantidade de suporte Zr-SBA-15 nesse catalisador, já que esse suporte possui propriedades ácidas que promovem a desidratação do metanol a DME (Atakan et al., 2019; Colmenares-Zerpa et al., 2022).

Figura 52 - Conversão de CO₂, seletividades a metanol, CO e DME e produtividade de metanol (STY) dos catalisadores sintetizados. Condições reacionais: T = 250 °C; P = 30 bar e GHSV = 9600 mL.g_{cat}⁻¹.h⁻¹.



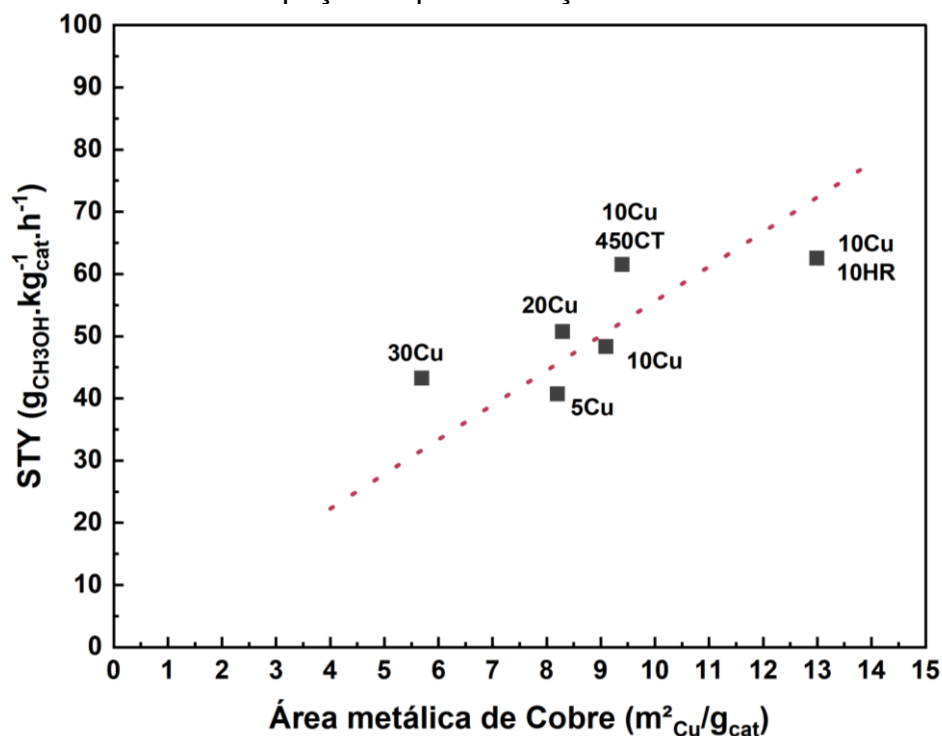
Fonte: Autoria própria.

Em relação às conversões, os catalisadores 5Cu e 30Cu exibiram as menores conversões, próximas a 4%, ao passo que o catalisador 10Cu 10HR foi aquele com maior capacidade de conversão de CO₂, alcançando 7%. A produtividade espaço-tempo (STY, do inglês *Space-time Yield*) seguiu o mesmo comportamento da conversão, visto que as seletividades dos catalisadores estavam próximas entre si, e, nesse sentido, os catalisadores 5Cu e 30Cu apresentaram produtividades de 40,7 e 43,2 g_{CH₃OH}.kg_{cat}⁻¹.h⁻¹, respectivamente, enquanto o valor máximo de STY foi obtido no catalisador 10Cu 10HR, o qual demonstrou um rendimento de 62,5 g_{CH₃OH}.kg_{cat}⁻¹.h⁻¹.

Além disso, como salientado na Figura 53, nota-se que a produtividade de metanol acompanhou a área metálica específica de cobre, isto é, o catalisador 10Cu 10HR possui a maior área de cobre, com o valor de 13,0 m²_{Cu}/g_{cat} e teve a produtividade mais alta entre os catalisadores, enquanto os catalisadores 5Cu e 30Cu possuem as menores áreas metálicas de cobre (8,2 e 5,7 m²_{Cu}/g_{cat}, respectivamente) e foram aqueles que apresentaram os menores valores de STY_{CH₃OH}. Com base nos resultados expostos, compreende-se que a área de cobre superficial é fator fundamental na produtividade de metanol dos catalisadores sintetizados, sendo a atuação desse metal provavelmente relacionada à sua participação na formação do formiato, como visto nos experimentos de ME-PSD-DRIFTS, e na dissociação e *spillover* de hidrogênio.

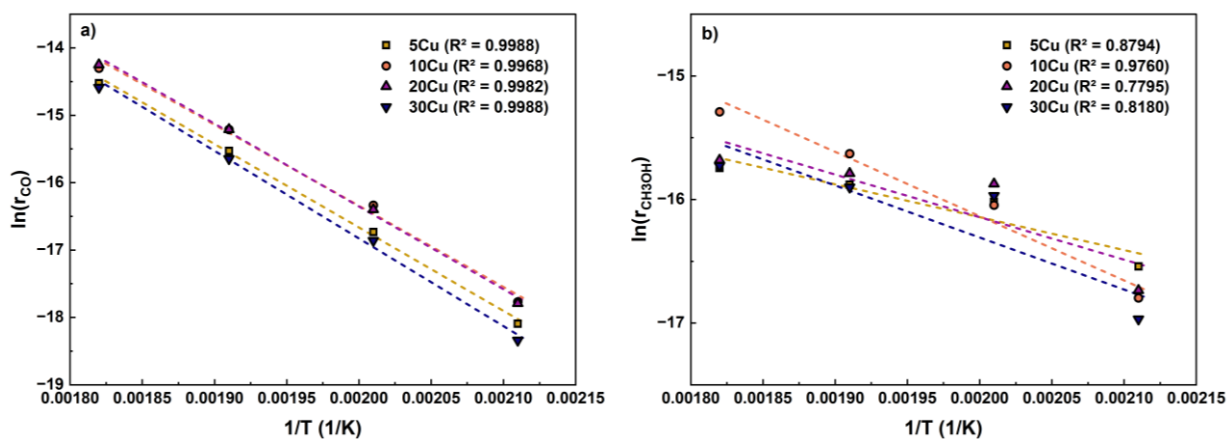
A avaliação catalítica também se estendeu às energias de ativação aparentes de formação do metanol e do CO para os catalisadores 5Cu, 10Cu, 20Cu e 30Cu, as quais são apresentadas na Tabela 11, e às representações gráficas de Arrhenius, exibidas na Figura 54. As energias de ativação para formação do metanol permaneceram abaixo de 44 kJ/mol, enquanto as de formação de CO variaram entre 100 e 108 kJ/mol. Para o CO, esses valores são consistentes com a literatura (Gómez et al., 2024; Guo et al., 2011), em que comumente são encontrados valores de energia de ativação aparente de 80 a 120 kJ/mol para a produção de CO na reação de hidrogenação de CO₂ em catalisadores a base de cobre. Contudo, para a formação de metanol era esperado energias que variassem entre 40 e 80 kJ/mol e, de forma geral, não foi possível observar uma relação entre o tamanho das partículas e as energias de ativação aparente estimadas.

Figura 53 - Produtividade espaço-tempo em função da área metálica de cobre.



Fonte: Autoria própria.

Figura 54 - Gráficos de Arrhenius relativos à formação de a) CO e b) CH₃OH dos materiais 5Cu, 10Cu, 20Cu e 30Cu no intervalo de temperaturas de 200 a 275 °C.



Fonte: Autoria própria.

Tabela 11 - Energias de ativação aparente para formação de CH₃OH e CO dos catalisadores 5Cu, 10Cu, 20Cu e 30Cu.

Catalisador	Energia de ativação aparente (kJ/mol)	
	CH ₃ OH	CO
5Cu	22,1	102,9
10Cu	43,3	100,0
20Cu	28,6	102,1
30Cu	35,0	108,1

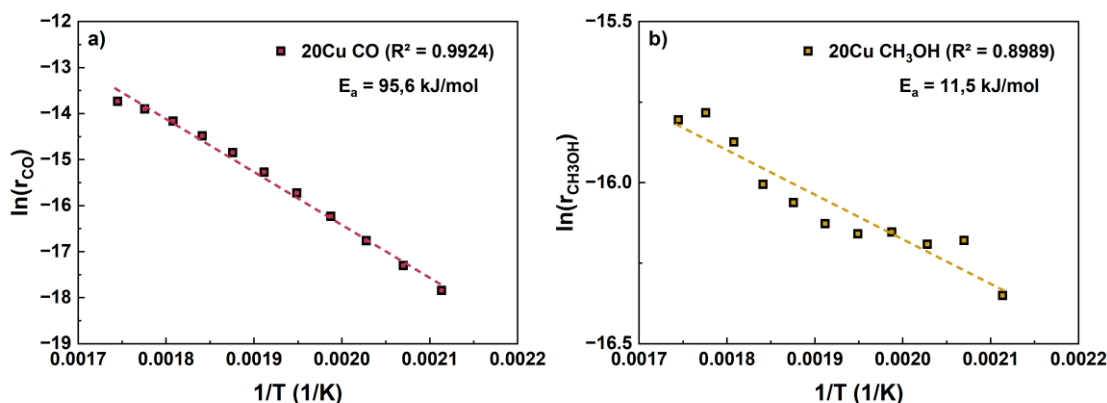
Fonte: Autoria própria

Pontua-se que a baixa energia de ativação aparente observada para a formação de metanol poderia, inicialmente, ser atribuída a um possível erro associado ao ajuste das curvas de Arrhenius, decorrente do número reduzido de pontos experimentais utilizados, uma vez que os coeficientes de determinação (R^2) obtidos nos ajustes atingiram um valor mínimo de 0,78 para um dos catalisadores, expondo um ajuste pouco confiável. Com o objetivo de avaliar essa hipótese, foi conduzido um experimento adicional utilizando o catalisador 20Cu em um conjunto mais amplo de condições, abrangendo 11 temperaturas distintas. Entretanto, a energia de ativação aparente obtida nesse caso foi ainda menor (11,5 kJ/mol) do que aquela determinada nos experimentos anteriores, sugerindo que a baixa energia observada não está associada apenas a limitações no ajuste dos dados. Cabe ressaltar que, devido à quantidade insuficiente de catalisador fresco disponível, esse experimento foi realizado utilizando um material previamente empregado em um ensaio reacional. As curvas de Arrhenius para formação de CO e CH₃OH deste último experimento estão ilustradas na Figura 55.

Os baixos valores de energia de ativação aparente determinados para a formação de metanol sugerem que a etapa limitante da velocidade observada pode não corresponder diretamente às etapas de hidrogenação envolvidas na conversão dos intermediários superficiais. Em catalisadores baseados em cobre, a etapa final de hidrogenação do metóxi geralmente apresenta barreiras energéticas significativamente mais elevadas do que aquelas observadas neste trabalho (Grabow; Mavrikakis, 2011), indicando que essa etapa provavelmente não controla diretamente a cinética global da reação nas condições avaliadas. Nesse contexto, os resultados obtidos no experimento de modulação fornecem indícios importantes sobre a dinâmica das espécies superficiais, uma vez que as bandas atribuídas aos formiatos e ao metóxi

ligado ao Zr apresentaram fases semelhantes (340°), enquanto o metanol exibiu uma fase significativamente deslocada (190°), que indica um atraso na resposta dessa espécie em relação aos intermediários superficiais. Esse comportamento sugere que formiato e metóxi estão envolvidos em etapas rápidas, enquanto a formação observada de metanol pode envolver um processo adicional mais lento associado à dessorção do produto da superfície. Essa hipótese é reforçada pelo experimento de adsorção de metanol feito para o catalisador 30Cu (Figura 32), no qual foram observadas bandas atribuídas ao metanol molecular (1032 e 1016 cm^{-1}) mesmo a 250°C , indicando que essa espécie pode permanecer adsorvida na superfície mesmo em temperaturas relativamente elevadas. A presença de Zr no suporte pode contribuir para esse comportamento, uma vez que espécies de Zr^{4+} apresentam caráter oxofílico pronunciado e são capazes de estabilizar intermediários oxigenados, como metóxi ou metanol adsorvido (Tanabea; Yamaguchi, 1994). Dessa forma, é plausível que a superfície do catalisador apresente um reservatório relativamente estável dessas espécies, cuja conversão e subsequente liberação para a fase gasosa ocorra de forma mais lenta do que as etapas anteriores da sequência reacional.

Figura 55 - Gráficos de Arrhenius relativos à formação de a) CO e b) CH_3OH para o material 20Cu reutilizado no intervalo de temperaturas de 200 a 300°C .



Fonte: Autoria própria.

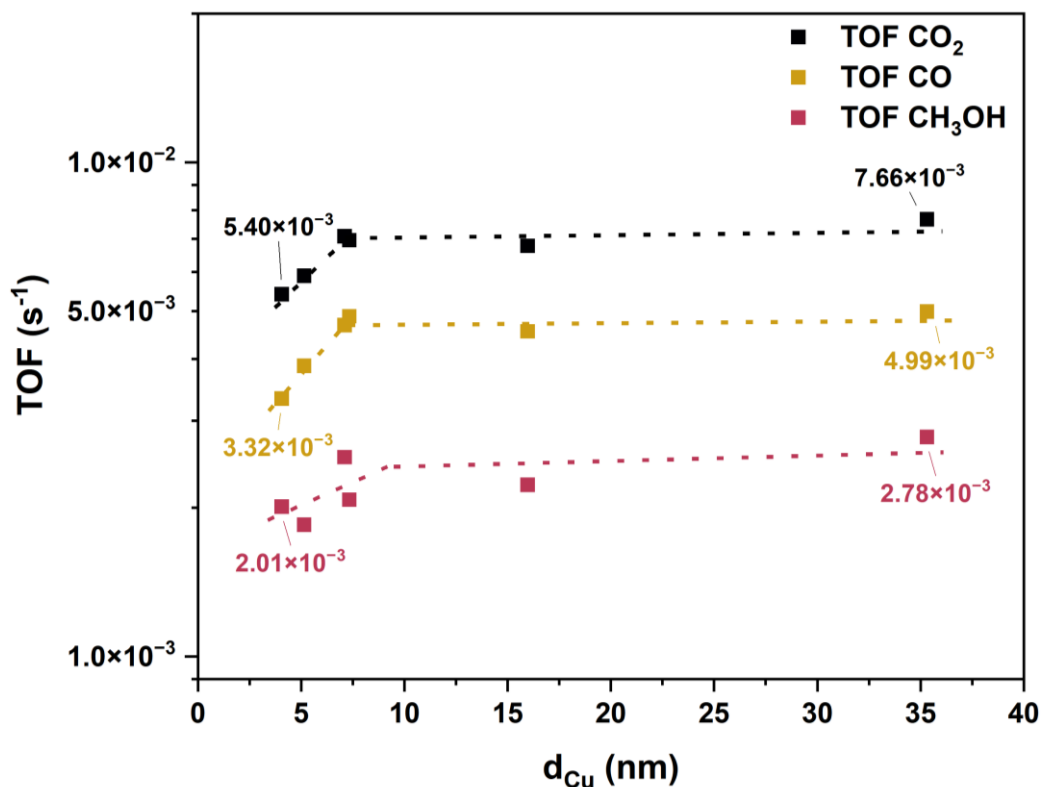
Por outro lado, as limitações associadas à transferência de massa externa parecem pouco prováveis de explicar o comportamento cinético observado. As energias de ativação determinadas para o consumo de CO encontram-se dentro da faixa tipicamente reportada para catalisadores de Cu na hidrogenação de CO_2 . Caso

a transferência de massa externa estivesse controlando a velocidade global da reação, seria esperado observar uma redução semelhante nas energias de ativação aparentes associadas ao consumo de CO. Assim, os resultados obtidos indicam que a resistência à transferência de massa externa provavelmente não exerce influência significativa nas condições avaliadas. Em relação à difusão interna, sua contribuição não pode ser descartada. Os catalisadores apresentam estrutura mesoporosa com diâmetros de poros da ordem de 3 a 4 nm, faixa na qual o transporte molecular pode ocorrer sob regime de difusão de Knudsen, caracterizado por colisões frequentes das moléculas com as paredes dos poros. Nessas condições, a difusividade efetiva no interior das partículas pode ser inferior à difusividade no volume livre do gás, podendo introduzir resistências adicionais ao transporte de reagentes e produtos até os sítios ativos (Trommer et al., 2025). Adicionalmente, embora os catalisadores tenham sido peneirados em malha de 100 mesh, resultando em partículas relativamente pequenas, gradientes de concentração no interior das partículas não podem ser completamente descartados. Dessa forma, os efeitos difusionais intraparticulares podem contribuir, ao menos parcialmente, para o comportamento cinético observado. Ainda assim, os resultados obtidos no experimento de modulação e nos estudos de adsorção apontam que processos associados à cobertura superficial e à liberação do produto da superfície possivelmente relacionados ao zircônio também desempenham papel relevante na determinação da baixa energia de ativação aparente para a formação de metanol.

No que diz respeito à dependência entre a atividade catalítica e o tamanho das partículas de cobre, a partir dos resultados reacionais e das estimativas de tamanho de partícula obtidas pela técnica de decomposição de N_2O foi possível calcular a frequência de turnover (TOF) dos catalisadores sintetizados, cujos resultados estão apresentados na Figura 56. Observa-se que o TOF para a síntese de metanol via hidrogenação de CO_2 apresenta um aumento da atividade intrínseca em função das dimensões das partículas de cobre ao longo do intervalo de tamanho investigado. De forma similar, a reação reversa do deslocamento gás-água (RWGS), monitorada pela formação de CO, apresenta essa mesma dependência, porém de forma mais acentuada, particularmente no intervalo entre aproximadamente 4 e 8 nm. Esse comportamento é característico de reações sensíveis à estrutura do tipo π , nas quais a atividade catalítica intrínseca aumenta com o crescimento das partículas metálicas

até atingir um regime próximo a um platô. Esse tipo de dependência tem sido associado à maior participação de sítios mais coordenados, presentes em terraços das superfícies metálicas, cuja fração relativa aumenta com o aumento do tamanho das partículas de cobre (Barberis et al., 2022; Fujita et al., 2001).

Figura 56 - Frequência de Turnover em função do tamanho de partícula para os catalisadores sintetizados.



Fonte: Autoria própria.

Ao avaliar os resultados experimentais em conjunto com a literatura, seria esperado que a sensibilidade à estrutura para a síntese de metanol apresentasse comportamento do tipo σ , uma vez que os intermediários frequentemente apontados como envolvidos nas etapas limitantes da reação, como formiato e metóxi, interagem com a superfície por meio de ligações simples com os sítios metálicos. Entretanto, os resultados obtidos indicam uma dependência fraca, e de classe tipo π , do TOF com o tamanho das partículas de cobre. Considerando que a sensibilidade à estrutura está diretamente relacionada à natureza da etapa limitante da reação, esses resultados sugerem que a etapa que controla a velocidade global da síntese de metanol pode não ocorrer predominantemente na superfície metálica do cobre, ou ao menos não

depender fortemente da estrutura específica dos sítios metálicos. Nesse contexto, é plausível considerar que etapas envolvendo espécies adsorvidas em sítios do suporte desempenhem papel relevante no controle da velocidade da reação. Diversos estudos, como o de Fisher e Bell (1997), têm proposto mecanismos bifuncionais para a hidrogenação de CO_2 em catalisadores contendo cobre suportado em óxidos oxofílicos, nos quais a ativação do CO_2 ocorre preferencialmente em sítios do óxido, enquanto a dissociação de hidrogênio ocorre no cobre metálico. Nesses sistemas, intermediários como formiato e metóxi podem ser estabilizados em sítios associados ao suporte ou à interface metal-óxido, de modo que a taxa global da reação passa a depender mais da disponibilidade desses sítios interfaciais do que da estrutura cristalográfica específica das partículas de cobre. Essa interpretação é consistente com os demais resultados obtidos neste trabalho, que indicam a estabilização de espécies oxigenadas, como o formiato, metóxi e metanol, em sítios associados ao Zr.

Além disso, a ligeira diminuição do TOF para a formação de metanol observada em partículas menores de cobre também pode estar relacionada ao estado de oxidação superficial do metal. A partir dos experimentos de adsorção de CO e das análises de DRX das amostras reduzidas e pós-reação, foi possível inferir que partículas menores apresentam maior fração relativa de espécies Cu^+ em comparação com Cu^0 , mesmo sob condições redutoras. Na literatura, o cobre metálico é frequentemente apontado como o sítio mais ativo para a dissociação de hidrogênio e subsequentes etapas de hidrogenação envolvidas na formação de metanol, enquanto espécies Cu^+ tendem a interagir mais fortemente com espécies oxigenadas (Karelovic et al., 2019; Shi et al., 2023; Wei et al., 2024). Dessa forma, uma maior proporção de Cu^+ em partículas muito pequenas pode reduzir a disponibilidade de sítios Cu^0 ativos para ativação de hidrogênio, contribuindo para os valores de TOF ligeiramente inferiores observados para catalisadores contendo partículas de menor tamanho.

6. Conclusões

A partir das diferentes caracterizações efetuadas, foi possível concluir que o aumento do teor de cobre nos materiais ocasionou a variação do tamanho de partículas, enquanto a manutenção da carga desse metal com modificações nos métodos de tratamento exibiu um efeito menor nessas dimensões.

A relação entre a estrutura do cobre e a atividade catalítica na formação de CO apresentou comportamento típico da classe π ; já para a formação de metanol, observou-se a mesma tendência, porém com menor dependência. Essa relação para o metanol não era esperada, visto que as possíveis etapas químicas limitantes, relacionadas à hidrogenação do formiato e formação do metóxi, ocorrem por meio de ligações do tipo σ dessas espécies com a superfície dos catalisadores.

A investigação prosseguiu com o estudo dos caminhos reacionais com o uso da técnica de ME-PSD-DRIFTS e constatou-se a presença das espécies formiato e metóxi. Além disso, verificou-se que essas espécies possuem rápida resposta à modulação do CO_2 , em oposição ao metanol adsorvido. Com isso, foi possível formular a hipótese de que a etapa limitante da taxa reacional está atrelada à hidrogenação do metóxi ou à dessorção do metanol na superfície do catalisador.

Estudos catalíticos adicionais foram conduzidos para determinar a energia de ativação aparente na formação de CO e metanol. Os resultados indicaram que para o CO a energia de ativação aparente situou-se em torno de 100 kJ/mol, em concordância com dados da literatura. Por outro lado, para o metanol, foram obtidos valores inferiores a 44 kJ/mol, chegando a um mínimo de 11 kJ/mol no catalisador 20Cu. Como esses valores são muito pequenos para serem atribuídos a uma etapa química, reforça-se a hipótese sugerida pelos experimentos de ME-PSD-DRIFTS de que a etapa limitante do processo está relacionada à dessorção do metanol.

As possíveis explicações envolvidas para a etapa limitante estar associada à dessorção do metanol podem ser a interação forte entre os átomos de zircônio e as moléculas de CH_3OH . Isso foi observado na adsorção de metanol no catalisador 30Cu, existindo a presença dessa molécula adsorvida mesmo após um processo de dessorção e à temperatura de 250 °C. Além disso, uma possível limitação relacionada à difusão intramolecular nos poros do material não pôde ser descartada.

Por fim, foi compreendido que o perfil de sensibilidade à estrutura observado para a formação de metanol se dá pela pouca ou inexistente influência dos átomos de

cobre na etapa limitante da reação, que seria a dessorção de metanol. Ressalta-se que o aumento do TOF observado com o crescimento do tamanho de partículas entre 4 e 8 nm poderia estar associado à proporção entre as espécies Cu^+ e Cu^0 , visto a diferença de atividade existente entre elas.

Dessa forma, este trabalho avança além de estudos anteriores sobre o tamanho de partícula por investigar o sistema Cu/Zr-SBA-15 com uma abordagem mecanística experimental visando a compreensão da sensibilidade à estrutura da reação ao avaliar os intermediários, reagentes e produtos e os correlacionar com as caracterizações e experimentos catalíticos realizados.

7. Sugestões para trabalhos futuros

No que tange à possíveis experimentos complementares que poderiam agregar no entendimento do projeto, sugere-se a execução dos ensaios de DRIFTS em pressões maiores. A elevação da pressão provocaria o aumento da cobertura das espécies e deslocaria o equilíbrio da reação no sentido de formação do metanol. Nessas condições, espera-se que as bandas de metóxi localizadas na região entre 1300 e 1000 cm^{-1} possam ser vistas com maior nitidez, minimizando as dificuldades encontradas na realização experimental nessa região em pressão ambiente.

Outra possibilidade consiste na síntese de suportes com menores teores de zircônio, a fim de investigar sua influência sobre a dessorção do metanol e sobre as demais etapas do mecanismo reacional. De forma complementar, o emprego de promotores que favoreçam a dessorção do metanol pode contribuir para elucidar o papel dessa etapa na eficiência global do processo.

Adicionalmente, a variação das condições operacionais, tais como temperatura, pressão e velocidade espacial, configura-se como uma estratégia relevante para complementar e expandir os dados apresentados neste trabalho, permitindo uma análise mais abrangente do desempenho catalítico.

Por fim, estudos direcionados à investigação de fenômenos difusionais, tanto internos quanto externos às partículas catalíticas, podem oferecer informações importantes para a interpretação dos resultados cinéticos e para a identificação de possíveis limitações de transporte de massa no sistema avaliado.

8. Referências bibliográficas

ADAPTABRASIL; FUNDAÇÃO OSWALDO CRUZ. Mudanças climáticas podem agravar quadro de doenças como dengue e zika. **Agência Brasil**, 17 dez. 2023. Disponível em: <https://agenciabrasil.ebc.com.br/saude/noticia/2023-12/mudancas-climaticas-podem-agravar-quadro-de-doencas-como-dengue-e-zika>. Acesso em: 29 de abril 2025.

ALARCÓN, A.; GUILERA, J.; SOTO, R.; ANDREU, T. Higher tolerance to sulfur poisoning in CO₂ methanation by the presence of CeO₂. **Applied Catalysis B: Environmental**, 118346. 2019.

ARENA, F.; BARBERA, K.; ITALIANO, G.; BONURA, G.; SPADARO, L.; FRUSTERI, F. Synthesis, characterization and activity pattern of Cu-ZnO/ZrO₂ catalysts in the hydrogenation of carbon dioxide to methanol. **Journal of Catalysis**, 249(2), 185–194. 2007.

ARCOUMANIS, C.; BAE, C.; CROOKES, R.; KINOSHITA, E. The potential of di-methyl ether (DME) as an alternative fuel for compression-ignition engines: A review. **Fuel**, 87(7), 1014–1030. 2008.

ATAKAN, A.; KERAUDY, J.; MAKIE, P.; HULTEBERG, C.; BJORK, E. M.; ODÉN, M. Impact of the morphological and chemical properties of copper-zirconium-SBA-15 catalysts on the conversion and selectivity in carbon dioxide hydrogenation. **Journal of Colloid and Interface Science**, 546, 163–173. 2019.

BAIKER, A.; GASSER, D. Supported palladium catalyst prepared from amorphous palladium–zirconium. Structural properties and catalytic behaviour in the hydrogenation of carbon dioxide. **Journal of the Chemical Society**, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases, 85(4), 999. 1989.

BANSODE, A.; TIDONA, B.; VON ROHR, P. R.; URAKAWA, A. Impact of K and Ba promoters on CO₂ hydrogenation over Cu/Al₂O₃ catalysts at high pressure. **Catalysis Science & Technology**, 3(3), 767–778. 2013.

BARBERIS, L.; HAKIMIOUN, A. H.; PLESSOW, P. N.; VISSER, N. L.; STEWART, J. A.; VANDEGEHUCHTE, B. D.; STUDDT, F.; DE JONGH, P. E. Competition between

reverse water gas shift reaction and methanol synthesis from CO₂: influence of copper particle size. **Nanoscale**, 14(37), 13551–13560. 2022.

BEHR, A. Activation of Carbon Dioxide via Coordination to Transition Metal Complexes. In: Keim, W. (eds) Catalysis in C₁ Chemistry. **Catalysis by Metal Complexes**, vol 4. Springer, Dordrecht. 1983.

BEHRENS, M. The Active Site of Methanol Synthesis over Cu/ZnO/Al₂O₃ Industrial Catalysts. **Science**, 336(6083), 889–893. 2012.

BHATTI, U. A.; BHATTI, M. A.; TANG, H.; SYAM, M. S.; AWWAD, E. M.; SHARAF, M.; GHADI, Y. Y. Global production patterns: Understanding the relationship between greenhouse gas emissions, agriculture greening and climate variability. **Environmental Research**, 245. 2024.

BOARO, M.; COLUSSI, S.; TROVARELLI, A. Ceria-Based Materials in Hydrogenation and Reforming Reactions for CO₂ Valorization. **Frontiers in Chemistry**, 7. 2019.

BONFIM-ROCHA, L.; GIMENES, M. L.; BERNARDO DE FARIA, S. H.; SILVA, R. O.; ESTELLER, L. J. Multi-objective design of a new sustainable scenario for bio-methanol production in Brazil. **Journal of Cleaner Production**, 187, 1043–1056. 2018.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Protocolo de Quioto. Brasília: **MMA**, 2020. Disponível em: <https://antigo.mma.gov.br/clima/convencao-das-nacoes-unidas/protocolo-de-quioto.html> . Acesso em: 30 de abril 2025.

BRASIL. COMEXSTAT. Exportação e Importação Geral. **Ministério da Indústria, Comércio Exterior e Serviços**. 2025. Disponível em: <https://comexstat.mdic.gov.br/pt/geral>. Acesso em: 06 de maio de 2025.

CHANDRADASS, J.; BALASUBRAMANIAN, M.; KIM, K. H. Solution phase synthesis of t-ZrO₂ nanoparticles in ZrO₂-SiO₂ mixed oxide. **Journal of Experimental Nanoscience**, 6(1), 38–48. 2010.

CHE, M.; BENNETT, C. O. The Influence of Particle Size on the Catalytic Properties of Supported Metals. **Advances in Catalysis**, 55–172 1989.

CHURCH, J. A.; WHITE, N. J. Sea-level rise from the late 19th to the early 21st century. **Surveys in Geophysics**, v. 32, n. 4, p. 585–602, 2011.

CLIMATE WATCH. Greenhouse gas emissions by sector. 2024. Disponível em: www.climatewatchdata.org/ghg-emissions. **Climate Watch**. Acesso em: 05 de setembro de 2025.

COLMENARES-ZERPA, J.; CHIMENTÃO, R. J.; GISPERT-GUIRADO, F.; PEIXOTO, A. F.; LLORCA, J. Preparation of SBA-15 and Zr-SBA-15 materials by direct-synthesis and pH-adjustment methods. **Materials Letters**, 301. 2021.

COLMENARES-ZERPA, J.; GAJARDO, J.; PEIXOTO, A. F.; SILVA, D. S. A.; SILVA, J. A.; GISPERT-GUIRADO, F.; LLORCA, J.; URQUIETA-GONZALEZ, E. A.; SANTOS, J. B. O.; CHIMENTÃO, R. J. High zirconium loads in Zr-SBA-15 mesoporous materials prepared by direct-synthesis and pH-adjusting approaches. **Journal of Solid State Chemistry**, 312. 2022.

CREMONEZ, P. A.; FEROLDI, M.; CÉZAR NADALETI, W.; DE ROSSI, E.; FEIDEN, A.; DE CAMARGO, M. P.; KLAJN, F. F. Biodiesel production in Brazil: Current scenario and perspectives. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 42, 415–428. 2015.

CRUZ, A. R. M.; ASSAF, E. M.; GOMES, J. F.; ASSAF, J. M. Active copper species of co-precipitated copper-ceria catalysts in the CO-PROX reaction: An in situ XANES and DRIFTS study. **Catalysis Today**, 381, 42–49. 2021.

DAMIANI, D.; LITYNSKI, J.T.; MCILVRIED, H.G.; VIKARA, D.M.; SRIVASTAVA, R.D. The US department of Energy's R&D program to reduce greenhouse gas emissions through beneficial uses of carbon dioxide. **Greenhouse Gas Science Technology**, 2: 9-16. 2012.

DATKA, J.; KOZYRA, P. TPD-IR studies of CO desorption from zeolites CuY and CuX. **Journal of Molecular Structure**, 744–747(SPEC. ISS.), 991–996. 2005.

DEVASAHAYAM, S. Review: Opportunities for simultaneous energy/materials conversion of carbon dioxide and plastics in metallurgical processes. **Sustainable Materials and Technologies** (Vol. 22). Elsevier B.V. 2019.

DIN, I. U.; ALHARTHI, A. I.; ALOTAIBI, M. A.; NAEEM, A.; SAEED, T.; NASSAR, A. A. Deciphering the role of CNT for methanol fuel synthesis by CO₂ hydrogenation over Cu/CNT catalysts. **Chemical Engineering Research and Design**, 194, 115–120. 2023.

DONG, J.; WANG, H.; ZHAO, G.; JIANG, D.; XU, H. Synergistic effect between In_2O_3 and ZrO_2 in the reverse water gas shift reaction. **RSC Advances**, 14(21), 14868–14874. 2024.

EL-ZEFTAWY, A. M. Focus on the Chemical Value of Methanol. **Journal of King Saud University - Engineering Sciences**, 7, 209–254. 1995.

ENERGY INSTITUTE. Statistical review of world energy 2024. 2024. Disponível em: <https://www.energyinst.org/statistical-review>. Acesso em: 29 de abril de 2025.

ESTEVEZ, R.; AGUADO-DEBLAS, L.; BAUTISTA, F. M.; LÓPEZ-TENLLADO, F. J.; ROMERO, A. A.; LUNA, D. A Review on Green Hydrogen Valorization by Heterogeneous Catalytic Hydrogenation of Captured CO_2 into Value-Added Products. **Catalysts** (Vol. 12, Issue 12). MDPI. 2022.

FIEDLER, E.; GROSSMANN, G.; KERSEBOHM, D.B.; WEISS, G.; WITTE, C. Methanol. **Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry**, (Ed.). Weinheim: Wiley-VCH 2000.

FISHER, I. A.; BELL, A. T. In-situ infrared study of methanol synthesis from H_2/CO 2 over Cu/SiO_2 and $\text{Cu}/\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$ The interactions of CO_2 and H_2/CO_2 with Cu/SiO . **Journal of Catalysis**. Vol. 172. 1997.

FISHER, I. A.; WOO; H. C.; BELL, A. T. Effects of zirconia promotion on the activity of Cu/SiO_2 for methanol synthesis from CO/H_2 and CO_2/H_2 . **Catalysis Letters**. Vol 44. 11-17. 1996.

FRIEDLINGSTEIN, P. Carbon cycle feedbacks and future climate change. **Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences**, 373(2054), 20140421. 2015.

FRIEDLINGSTEIN, P.; HAUSFATHER, Z. Analysis: Global CO_2 emissions will reach new high in 2024 despite slower growth. **CARBON BRIEF**. 13 nov. 2024. Disponível em: <https://www.carbonbrief.org/analysis-global-co2-emissions-will-reach-new-high-in-2024-despite-slower-growth/>. Acesso em: 28 abr. 2025.

FUJITA, S. I.; MORIBE, S.; KANAMORI, Y.; KAKUDATE, M.; TAKEZAWA, N. Preparation of a coprecipitated Cu/ZnO catalyst for the methanol synthesis from CO_2 -

effects of the calcination and reduction conditions on the catalytic performance. In **Applied Catalysis A: General** (Vol. 207). 2001.

GARG, N.; SARKAR, A.; SUNDARARAJU, B. Recent developments on methanol as liquid organic hydrogen carrier in transfer hydrogenation reactions. **Coordination Chemistry Reviews**, 433, 213728. 2021.

GÓMEZ, D.; VERGARA, T.; ORTEGA, M.; DIACONESCU, V. M.; SIMONELLI, L.; CONCEPCIÓN, P.; JIMÉNEZ, R.; KARELOVIC, A. Interdependence Between the Extent of Ga Promotion, the Nature of Active Sites, and the Reaction Mechanism Over Cu Catalysts for CO₂ Hydrogenation to Methanol. **ACS Catalysis**, 15265–15278. 2024.

GOOGLE. **Gemini 3.1 Flash**. Versão de maio de 2026. Mountain View: Google, 2006. Imagem gerada via modelo Nano Banana 2 mediante prompt “Create a model (in the form of an image) of possible defects (kinks, adatoms, terrace, vacancy, steps and adatoms) on a single-crystal surface. The model can be simple.” fornecido pelo autor. Disponível em: <https://gemini.google.com/share/9eb8e4b4b08b>. Acesso em: 12 de maio de 2026.

GUO, X.; YIN, A.; DAI, W. L.; FAN, K. One pot synthesis of ultra-high copper contented Cu/SBA-15 material as excellent catalyst in the hydrogenation of dimethyl oxalate to ethylene glycol. **Catalysis Letters**, 132(1–2), 22–27. 2009.

INTERNATIONAL CENTRE FOR DIFFRACTION DATA. **Powder Diffraction File: PDF-2/Release 2021**. Newtown Square, PA: ICDD, 2021.

IEA. CO₂ Emissions in 2023. **International Energy Agency**, Paris. 2024. Disponível em: <https://www.iea.org/reports/co2-emissions-in-2023>. Acesso em: 11 de Outubro de 2024. Licence: CC BY 4.0.

IEA. Global Hydrogen Review 2024. **International Energy Agency**, Paris. 2024. Disponível em: <https://www.iea.org/reports/global-hydrogen-review-2024>. Acesso em: 05 de Maio de 2025. Licence: CC BY 4.0.

IPATIEFF, V. N.; MONROE, G. S. Synthesis of Methanol from Carbon Dioxide and Hydrogen over Copper-Alumina Catalysts. Mechanism of Reaction. **Journal of the American Chemical Society**, 67(12), 2168–2171. 1945.

IPCC – INTERGOVERNMENTAL PANEL ON CLIMATE CHANGE. Special Report on the Ocean and Cryosphere in a Changing Climate. Geneva: **IPCC**, 2019. Disponível em: <https://www.ipcc.ch/srocc/>. Acesso em: 30 de abril de 2025.

IPCC – INTERGOVERNMENTAL PANEL ON CLIMATE CHANGE. Climate Change 2021: The Physical Science Basis – Working Group I Contribution to the Sixth Assessment Report. Geneva: **IPCC**, 2021. Disponível em: <https://www.ipcc.ch/report/ar6/wg1/>. Acesso em: 30 de abril de 2025.

IRENA. INTERNATIONAL RENEWABLE ENERGY AGENCY. Innovation Outlook: Renewable Methanol. Abu Dhabi: **IRENA**, 2021. Disponível em: <https://www.irena.org/Publications/2021/Jan/Innovation-Outlook-Renewable-Methanol>. Acesso em: 04 de maio de 2025.

IRENA. INTERNATIONAL RENEWABLE ENERGY AGENCY. Geopolitics of the energy transformation: the hydrogen factor. Abu Dhabi: **IRENA**, 2022. Disponível em: <https://www.irena.org/publications/2022/Jan/Geopolitics-of-the-Energy-Transformation-Hydrogen>. Acesso em: 04 de maio de 2025.

JARVIS, S. M.; SAMSATLI, S. Technologies and infrastructures underpinning future CO₂ value chains: A comprehensive review and comparative analysis. **Renewable and Sustainable Energy Reviews** (Vol. 85, pp. 46–68). 2018.

JIANG, X.; NIE, X.; GUO, X.; SONG, C.; CHEN, J. G. Recent Advances in Carbon Dioxide Hydrogenation to Methanol via Heterogeneous Catalysis. **Chemical Reviews**. 2020.

KAISER, P.; UNDE, R. B.; KERN, C.; JESS, A. Production of Liquid Hydrocarbons with CO₂ as Carbon Source based on Reverse Water-Gas Shift and Fischer-Tropsch Synthesis. **Chemie Ingenieur Technik**, 85(4), 489–499. 2013.

KARELOVIC, A.; RUIZ, P. The role of copper particle size in low pressure methanol synthesis via CO₂ hydrogenation over Cu/ZnO catalysts. **Catalysis Science and Technology**, 5(2), 869–881. 2015.

KARELOVIC, A.; GALDAMES, G.; MEDINA, J. C.; YÉVENES, C.; BARRA, Y.; JIMÉNEZ, R. Mechanism and structure sensitivity of methanol synthesis from CO₂ over SiO₂-supported Cu nanoparticles. **Journal of Catalysis**, 369, 415–426. 2019.

KATTEL, S.; YAN, B.; YANG, Y.; CHEN, J. G.; LIU, P. Optimizing Binding Energies of Key Intermediates for CO₂ Hydrogenation to Methanol over Oxide-Supported Copper. **Journal of the American Chemical Society**, 138(38), 12440–12450. 2016.

KIEFFER, R.; RAMAROSON, E.; DELUZARCHE, A.; TRAMBOUZE, Y. A comparison of reactivity in the synthesis of methanol from CO₂+H₂ and CO+H₂ (catalysts Cu, Zn/Al₂O₃, P=515×10⁴ Pa). **Reaction Kinetics and Catalysis Letters**, 16(2-3), 207–212. 1981.

KOBL, K.; ANGELO, L.; ZIMMERMANN, Y.; SALL, S.; PARKHOMENKO, K.; ROGER A. C. In situ infrared study of formate reactivity on water-gas shift and methanol synthesis catalysts. **Comptes Rendus Chimie**, 18(3), 302–314. 2015.

KHODAKOV, A. Y.; ORDOMSKY, V.; PALČIĆ, A.; CAI, M.; SUBRAMANIAN, V.; LUO, Y.; VALTCHEV, V.; MOLDOVAN, S.; ERSEN, O. Assessment of metal sintering in the copper-zeolite hybrid catalyst for direct dimethyl ether synthesis using synchrotron-based X-ray absorption and diffraction. **Catalysis Today**, 343, 199–205. 2020.

KOPAČ, D.; LIKOZAR, B.; HUŠ, M. Catalysis of material surface defects: Multiscale modeling of methanol synthesis by CO₂ reduction on copper. **Applied Surface Science**, 497. 2019.

KUSAMA, H.; OKABE, K.; SAYAMA, K.; ARAKAWA, H. Ethanol synthesis by catalytic hydrogenation of CO₂ over Rh-Fe/SiO₂ catalysts. **Energy**, 22(2-3), 343–348. 1997.

KUWAHARA, Y.; KANG, D. Y.; COPELAND, J. R.; BOLLINI, P.; SIEVERS, C.; KAMEGAWA, T.; YAMASHITA, H.; JONES, C. W. Enhanced CO₂ adsorption over polymeric amines supported on heteroatom-incorporated SBA-15 silica: Impact of heteroatom type and loading on sorbent structure and adsorption performance. **Chemistry - A European Journal**, 18(52), 16649–16664. 2012.

LARMIER, K.; LIAO, W.; TADA, S.; LAM, E.; VEREL, R.; BANSODE, A.; URAWAKA, A.; COMAS-VIVES, A.; COPÉRET, C. CO₂ to Methanol Hydrogenation on Zirconia-Supported Copper Nanoparticles: Reaction Intermediates and the Role of the Metal-Support Interface. **Angewandte Chemie**, 129(9), 2358–2363. 2017.

LAVALLEY, J. C. Infrared spectrometric studies of the surface basicity of metal oxides and zeolites using adsorbed probe molecules. **Catalysis Today** (Vol. 27). 1996.

LI, K.; CHEN, J. G. CO₂ Hydrogenation to Methanol over ZrO₂-Containing Catalysts: Insights into ZrO₂ Induced Synergy. **ACS Catalysis**, 9(9), 7840–7861. 2019.

LIAO, W.; LIU, P. Methanol Synthesis from CO₂ Hydrogenation over a Potassium-Promoted Cu_xO/Cu(111) (x≤2) Model Surface: Rationalizing the Potential of Potassium in Catalysis. **ACS Catalysis**. 2020.

LUYS, M. J.; VAN OEFFELT, P. H.; BROUWER, W. G. J., PIJPERS, A. P.; SCHOLTEN, J. J. F. Surface and Sub-surface Oxidation of Copper and Supported Copper Catalysts by Nitrous Oxide. **Applied Catalysis** (Vol. 46). 1989.

MENG, M.; LIU, Y.; SUN, Z.; ZHANG, L.; WANG, X. Synthesis of highly-dispersed CuO-CeO₂ catalyst through a chemisorption-hydrolysis route for CO preferential oxidation in H₂-rich stream. **International Journal of Hydrogen Energy**, 37(19), 14133–14142. 2012.

MENG, X. Y.; PENG, C.; JIA, J.; LIU, P.; MEN, Y. L.; PAN, Y. X. Recent progress and understanding on In₂O₃-based composite catalysts for boosting CO₂ hydrogenation. **Journal of CO₂ Utilization**, 55. 2022.

METHANOL INSTITUTE. The Methanol Industry. Washington, D.C.: MI, 2024. Disponível em: <https://www.methanol.org/the-methanol-industry/>. Acesso em: 18 de abril de 2025.

METHANOL INSTITUTE. Methanol price, supply & demand. Washington, D.C.: MI, 2026. Disponível em: <https://methanol.org/methanol-price-supply-demand>. Acesso em: 14 de março de 2026.

MILLAR, G. J.; ROCHESTER, C. H.; WAUGH, K. C. An FTIR Study of the Adsorption of Formic Acid and Formaldehyde on Potassium-Promoted Cu/SiO₂ Catalysts. **Journal of Catalysis**, (155), 52–58. 1995.

MUREDDU, M.; FERRARA, F.; PETTINAU, A. Highly efficient CuO/ZnO/ZrO₂@SBA-15 nanocatalysts for methanol synthesis from the catalytic hydrogenation of CO₂. **Applied Catalysis B: Environmental**, 117941. 2019.

NATESAKHAWAT, S.; LEKSE, J. W.; BALTRUS, J. P.; OHODNICKI, P. R.; HOWARD, B. H.; DENG, X.; MATRANGA, C. Active sites and structure-activity relationships of

copper-based catalysts for carbon dioxide hydrogenation to methanol. **ACS Catalysis**, 2(8), 1667–1676. 2012.

OLAH, G.; GOEPPERT, A.; PRAKASH G.K.S. **Beyond Oil and Gas: The Methanol Economy**. 21 ed. Weinheim: Wiley-VCH, 2006.

OSMARI, T. A.; PETROLINI, D. D.; LOPEZ-CASTILLO, A.; HENRIQUE DE MORAIS, L.; ZANCHET, D.; SAINNA, M. A.; WILLOCK, D.; GALLO, J. M. R.; DOS SANTOS, J. B. O.; BUENO, J. M. C. Size-dependent effects of Cu⁰ nanoparticles on electronic properties and ethanol dehydrogenation catalysis via Cu⁺-O-Cu⁺ species. **Materials Today Chemistry**, 41. 2024.

OU, Y.; ZHANG, T.; LV, L.; TANG, W.; TANG, S. Investigation of Cu-ZnO/SiO₂ catalysts for CO₂ hydrogenation: Effect of SiO₂ support with different porous structure. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, 676. 2023.

OPENAI. **ChatGPT** (modelo GPT-5.5). San Francisco, 2026. Disponível em: <https://chatgpt.com>.

PIROLA, C.; BOZZANO, G.; MANENTI, F. Fossil or Renewable Sources for Methanol Production. **Methanol: Science and Engineering**, (pp. 53–93). Elsevier. 2018.

PODROJKOVÁ, N.; SANS, V.; ORINAK, A.; ORINAKOVÁ, R. Recent Developments in the Modelling of Heterogeneous Catalysts for CO₂ Conversion to Chemicals. **ChemCatChem** (Vol. 12, Issue 7, pp. 1802–1825). Wiley Blackwell. 2020.

POMPE, C. E.; SLAGTER, M.; DE JONGH, P. E.; DE JONG, K. P. Impact of heterogeneities in silica-supported copper catalysts on their stability for methanol synthesis. **Journal of Catalysis**, 365, 1–9. 2018.

QUAN, J.; MUTTAGIEN, F.; KONDO, T.; KOZARASHI, T.; MOGI, T.; IMABAYASHI, T.; HAMAMOTO, Y.; INAGAKI, K.; HAMADA, I.; MORIKAWA, Y.; NAKAMURA, J. Vibration-driven reaction of CO₂ on Cu surfaces via Eley-Rideal-type mechanism. **Nature Chemistry**. 2019.

RAMAROSON, E.; KIEFFER, R.; KIENNEMENN, A. Reaction of CO-H₂ and CO₂-H₂ on copper-zinc catalysts promoted by metal oxides of groups III and IV. **Applied Catalysis**, 4(3), 281–286. 1982.

REN, M.; ZHANG, Y.; WANG, X.; QIU, H. Catalytic Hydrogenation of CO₂ to Methanol: A Review. **Catalysts**, 12(4), 403. 2022.

REUTERS. Copenor para produção de metanol por tempo indeterminado na Bahia.

BiodieselBR, 12 jul. 2016. Disponível em:

<https://www.biodieselbr.com/noticias/usinas/insumo/copenor-para-producao-metanol-tempo-indeterminado-bahia-120716>. Acesso em: 10 de maio de 2026.

SANCHO-SANZ, I.; KORILI, S.A.; GIL, A. Catalytic valorization of CO₂ by hydrogenation: current status and future trends, **Catalysis Reviews**, 65:3, 698-772. 2023.

SATO, S.; TAKAHASHI, R.; SODESAWA, T.; YUMA, K. I.; OBATA, Y. Distinction between Surface and Bulk Oxidation of Cu through N₂O Decomposition. **Journal of Catalysis**, 196(1), 195–199. 2000.

SCHÜHLE, P.; SCHMIDT, M.; SCHILL, L.; RIISAGER, A.; WASSERSCHIED, P.; ALBERT, J. Influence of gas impurities on the hydrogenation of CO₂ to methanol using Indium-based catalysts. **Catalysis Science & Technology**. Issue 21. 2020.

SHAKERI, M.; SHAL, Z. K.; VAN DER VOORT, P. An overview of the challenges and progress of synthesis, characterization and applications of plugged sba-15 materials for heterogeneous catalysis. **Materials** (Vol. 14, Issue 17). MDPI. 2021.

SHI, Y. F.; MA, S.; LIU, Z. P. Copper-based catalysts for CO₂ hydrogenation: a perspective on active sites. **EES Catalysis**, 1(6), 921–933. 2023.

ŚLIWA, M.; SAMSON, K. Influence of synthesis parameters on physicochemical properties of CuO/ZrO₂ catalysts. **Chemical Papers**, 73(11), 2793–2802. 2019.

SŁOCZYŃSKI, J.; GRABOWSKI, R.; KOZŁOWSKA, A.; OLSZEWSKI, P. K.; STOCH, J. Reduction kinetics of CuO in CuO/ZnO/ZrO₂ systems. **Physical Chemistry Chemical Physics**, 5(20), 4631–4640. 2003.

SOLLAI, S.; PORCU, A.; TOLA, V.; FERRARA, F.; PETTINAU, A. Renewable methanol production from green hydrogen and captured CO₂: A techno-economic assessment. **Journal of CO₂ Utilization**, 68. 2023.

SOMORJAI, G. A.; CARRAZZA, J. Structure Sensitivity of Catalytic Reactions. **Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals**. (Vol. 25). 1986.

SRINIVASAN, P. D.; PATIL, B. S.; ZHU, H.; Bravo-Suárez, J. J. Application of modulation excitation-phase sensitive detection-DRIFTS for: In situ /operando characterization of heterogeneous catalysts. **Reaction Chemistry and Engineering**, 4(5), 862–883. 2019.

STANGELAND, K.; LI, H.; YU, Z. Thermodynamic Analysis of Chemical and Phase Equilibria in CO₂ Hydrogenation to Methanol, Dimethyl Ether, and Higher Alcohols. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, 57(11), 4081–4094. 2018.

SUN, J. T.; METCALFE, I. S.; SAHIBZADA, M. Deactivation of Cu/ZnO/Al₂O₃ Methanol Synthesis Catalyst by Sintering. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, 38(10), 3868–3872. 1999.

TABIBIAN, S. S.; SHARIFZADEH, M. Statistical and analytical investigation of methanol applications, production technologies, value-chain and economy with a special focus on renewable methanol. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 179. 2023.

TEDEEVA, M. A.; KUSTOV, A. L.; BATKIN, A. M.; GARIFULLINA, C.; ZALYATDINOV, A. A.; YANG, D.; DAI, Y.; YANG, Y.; KUSTOV, L. M. Catalytic systems for hydrogenation of CO₂ to methanol. **Molecular Catalysis** (Vol. 566). Elsevier B.V. 2024.

TROMMER, A.; HESSLING, J.; SCHREINER, P. R.; SCHONHOFF, M.; SMARSLY, B. M. Influence of the Mesoporosity of Silica Carrier Materials on the Performance of an Immobilized Organocatalyst in Heterogeneous Catalysis. **ACS Applied Materials and Interfaces**, 17(16), 24283–24299. 2025.

TU, C. H.; WANG, A. Q.; ZHENG, M. Y.; WANG, X. D.; ZHANG, T. Factors influencing the catalytic activity of SBA-15-supported copper nanoparticles in CO oxidation. **Applied Catalysis A: General**, 297(1), 40–47. 2006.

TURSUNOV, O.; KUSTOV, L.; KUSTOV, A. A Brief Review of Carbon Dioxide Hydrogenation to Methanol Over Copper and Iron Based Catalysts. **Oil and Gas Science and Technology**, 72(5). 2017.

VAN DEN BERG, R.; PRIETO, G.; KORPERSHOEK, G.; VAN DER WAL, L. I.; VAN BUNNINGEN, A. J.; LÆGSGAARD-JØRGENSEN, S.; DE JONGH, P. E.; DE JONG, K. P. Structure sensitivity of Cu and CuZn catalysts relevant to industrial methanol synthesis. **Nature Communications**, 7. 2016.

VAN SANTEN, R. A. Complementary Structure Sensitive and Insensitive Catalytic Relationships. **Accounts of Chemical Research**, 42(1), 57–66. 2009.

VERHELST, S.; TURNER, J. W.; SILEGHEM, L.; VANCOILLIE, J. Methanol as a fuel for internal combustion engines. **Progress in Energy and Combustion Science**, 70, 43–88. 2019.

VOGT, C.; WECKHUYSEN, B. M. The concept of active site in heterogeneous catalysis. **Nature Reviews Chemistry**, 6(2), 89–111. 2022.

WANG, W.; WANG, S.; MA, X.; GONG, J. Recent advances in catalytic hydrogenation of carbon dioxide. **Chemical Society Reviews**, 40(7). 2011.

WANG, D.; LI, J.; MENG, W.; LIAO, Z.; YANG, S.; HONG, X.; ZHOU, H.; YANG, Y.; LI, G. A near-zero carbon emission methanol production through CO₂ hydrogenation integrated with renewable hydrogen: Process analysis, modification and evaluation. **Journal of Cleaner Production**, 412. 2023.

WEI, X.; SU, W.; SHI, Y.; WANG, J.; LV, P.; SONG, X.; BAI, Y.; XU, G.; YU, G. Cu₀ at the Cu/ZnO interface efficiently accelerate CO₂ hydrogenation to methanol over Cu/ZnO/C–P catalysts. **International Journal of Hydrogen Energy**, 58, 128–136. 2024.

XIE, S.; LUO, X.; ZHAO, J.; XU, M.; CHEN, H.; ZHU, M.; XU, J. Synergistic Effect of Copper and Indium Species for Highly Selective CO₂ Hydrogenation to Methanol. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**. 2024.

XU, Y.; ISOM, L.; HANNA, M. A. Adding value to carbon dioxide from ethanol fermentations. Adding value to carbon dioxide from ethanol fermentations. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 10, p. 3311–3319, 2010.

YANG, Y.; MIMS, C. A.; MEI, D. H.; PEDEN, C. H. F.; CAMPBELL, C. T. Mechanistic studies of methanol synthesis over Cu from CO/CO₂/H₂/H₂O mixtures: The source of C in methanol and the role of water. **Journal of Catalysis**, 298, 10–17. 2013.

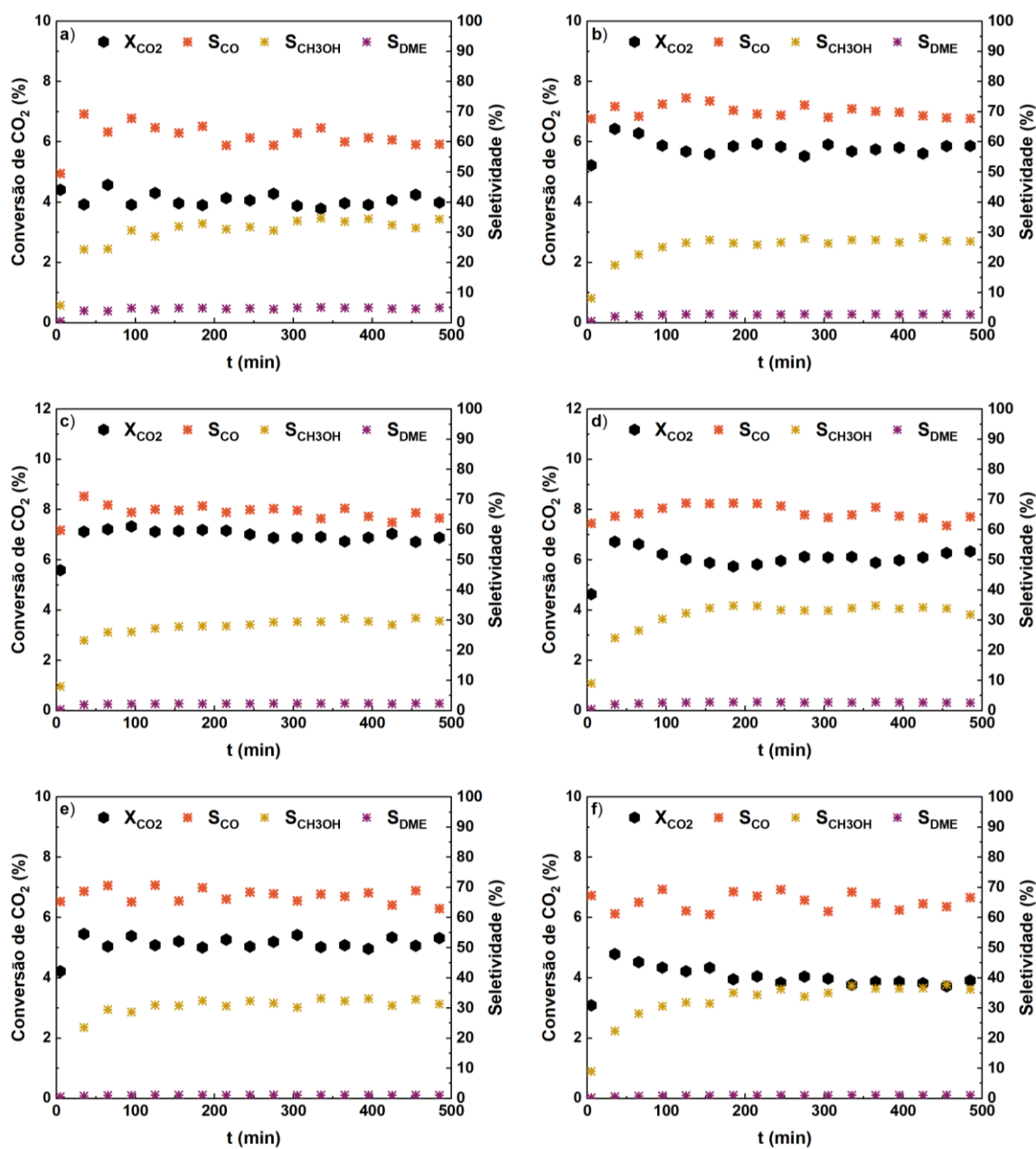
YE, R. P.; DING, J.; GONG, W.; ARGYLE, M. D.; ZHONG, Q.; WANG, Y.; RUSSELL, C. K.; XU, Z.; RUSSELL, A. G.; LI, Q.; FAN, M.; YAO, Y. G. CO₂ hydrogenation to high-value products via heterogeneous catalysis. **Nature Communications** (Vol. 10, Issue 1). Nature Research. 2019.

ZINCIR, B; DENIZ, C. Methanol as Fuel for Marine Diesel Engines. Alcohol as an Alternative Fuel for Internal Combustion Engines. **Energy, Environment, and Sustainability**. 45-85. 2021.

APÊNDICE

Nesta seção, constam os resultados de conversão e seletividade dos catalisadores em função do tempo de reação.

Figura A1 - Conversão de CO₂ e seletividades a metanol, CO e DME em função do tempo de reação para os catalisadores 5Cu (a), 10Cu (b), 10Cu 10HR (c), 10Cu 450CT (d), 20Cu (e) e 30Cu (f). Condições reacionais: T = 250 °C; P = 30 bar e GHSV = 9600 mL_{g_{cat}}⁻¹.h⁻¹.



Fonte: Autoria própria