

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

DÉBORA MONTEIRO TEIXEIRA DA SILVA

ESTUDO DOS MECANISMOS DA SÍNTESE DE  
METANOL VIA REAÇÃO DE HIDROGENAÇÃO DO CO<sub>2</sub>  
SOBRE CATALISADORES À BASE DE COBRE

SÃO CARLOS -SP  
2021

DÉBORA MONTEIRO TEIXEIRA DA SILVA

ESTUDO DOS MECANISMOS DA SÍNTESE DE METANOL VIA REAÇÃO HIDROGENAÇÃO  
DO CO<sub>2</sub> SOBRE CATALISADORES À BASE DE COBRE

Trabalho de conclusão de curso apresentado  
ao Departamento de Engenharia Química da  
Universidade Federal de São Carlos, para  
obtenção do título de Bacharel em Engenharia  
Química.

Orientadora: Dr.<sup>a</sup> Janaina Fernandes Gomes

São Carlos-SP  
2021

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia - CCET  
Bacharelado em Engenharia Química

**Folha de aprovação**

Assinatura dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou o Trabalho de Graduação da candidata Débora Monteiro Teixeira da Silva, na defesa realizada no dia 17/11/2021:

---

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Janaina Fernandes Gomes  
Universidade Federal de São Carlos - UFSCar

---

Prof. Dr. Rodrigo Béttega  
Universidade Federal de São Carlos - UFSCar

---

Prof. Dr. José Mansur Assaf  
Universidade Federal de São Carlos - UFSCar

## **AGRADECIMENTO**

À minha professora orientadora Janaina Fernandes Gomes, pela dedicação, pelos momentos de compreensão e pelo incentivo.

Ao professor José Mansur Assaf por me abrir as portas da ciência.

À Universidade Federal de São Carlos - UFSCar e, especialmente ao corpo docente do Departamento de Engenharia Química – DEQ, pelo compromisso com a qualidade e excelência do curso.

Ao professor Rodrigo Béttega pela paciência com que me atendeu diversas vezes ao longo dessa reta final.

Aos meus pais e à minha irmã, pelo apoio e esforço dispensados ao longo de toda a minha vida acadêmica.

Toda nossa ciência, comparada com a realidade, é primitiva e infantil... é no entanto a coisa  
mais preciosa que temos.

Albert Einstein

## RESUMO

O emprego do CO<sub>2</sub> como fonte de carbono na produção de moléculas mais complexas e de alto valor agregado é um tema que vem ganhando espaço na academia à medida em que a relação entre mudanças climáticas e o aumento da concentração do CO<sub>2</sub> na atmosfera são confirmadas. Nesse sentido, um dos processos amplamente investigados é a hidrogenação do CO<sub>2</sub> via catálise heterogênea. Um dos produtos de maior interesse que pode ser produzido via catálise heterogênea é o metanol (H<sub>3</sub>COH). O presente trabalho tem por objetivo revisar criticamente estudos que contribuíram para o desenvolvimento da área de hidrogenação catalítica do CO<sub>2</sub> a metanol sobre materiais à base de cobre, apontar os principais avanços, desafios e direções promissoras a serem seguidas. É consenso que os dois principais mecanismos da síntese de metanol via hidrogenação exclusiva de CO<sub>2</sub> sobre catalisadores à base de cobre são (i) a rota do formiato e (ii) a rota RWGS+CO-hidro. O desenvolvimento de uma ou outra rota está fortemente relacionado à interação entre a superfície e as espécies intermediárias formadas ao longo da síntese. Na rota do formiato, o primeiro intermediário formado é o próprio formiato (HCOO\*). A formação desse intermediário se dá através da interação do CO<sub>2(g)</sub> com um hidreto adsorvido à superfície. Após essa primeira etapa seguem-se as hidrogenações: HCOO\* → H<sub>2</sub>COO\* → H<sub>2</sub>COOH → H<sub>3</sub>CO\* → H<sub>3</sub>COH\* → H<sub>3</sub>COH<sub>(g)</sub>. Na rota da RWGS+CO-hidro, o primeiro intermediário formado é a carboxila (COOH\*). A carboxila é formada após a hidrogenação de um dos oxigênios do CO<sub>2</sub> adsorvido. A carboxila, entretanto, é uma espécie instável sobre catalisadores à base de cobre e se dissocia rapidamente, levando à formação de CO\* e OH\*. Embora o primeiro intermediário dessa rota seja a carboxila, é consenso que o intermediário chave da produção de metanol via rota RWGS+CO-hidro é o CO\*. Após a sua formação, o CO\* pode ser hidrogenado, levando à síntese de metanol, ou dessorvido, levando à formação de CO<sub>(g)</sub>. Superfícies de cobre puro são excelentes catalisadores da RWGS, entretanto, nesses catalisadores, o CO\* formado é facilmente dessorvido, por isso, a síntese de metanol via RWGS+CO-hidro é insignificante sobre cobre puro. Uma das estratégias que podem ser adotadas, visando o aumento da produção de metanol via rota RWGS+CO-hidro sobre catalisadores de cobre, é a adição de dopantes que atuem na estabilização do CO\* e da espécie HCO\*, formada na primeira hidrogenação do CO\*. Após a produção do CO\* seguem-se as hidrogenações: CO\* → HCO\* → H<sub>2</sub>CO → H<sub>3</sub>CO\* → H<sub>3</sub>COH\* → H<sub>3</sub>COH<sub>(g)</sub>. Recentemente, estudos têm demonstrado que a presença de água em pequenas quantidades promove a produção global de metanol. Os principais resultados apresentados na literatura indicam que a molécula de água pode atuar como uma espécie doadora de hidrogênio, reduzindo a energia de ativação dos processos de formação de ligações O-H e do rompimento da ligação C-O(H). Entretanto, além de hidrogenar os intermediários dessa síntese, a presença de água no meio reacional pode estar relacionada às modificações superficiais, como o aumento da basicidade da superfície e a formação de óxidos.

**Palavras-chave:** Metanol. CO<sub>2</sub>. Hidrogenação. Formiato. RWGS+CO-hidro.

## ABSTRACT

The use of CO<sub>2</sub> as a carbon source in the production of more complex molecules with high added value is a topic that has been gaining ground in academia as the relationship between climate change and the increase in the concentration of CO<sub>2</sub> in the atmosphere is confirmed. In this sense, one of the processes widely investigated is the hydrogenation of CO<sub>2</sub> via heterogeneous catalysis. One of the most interesting products that can be produced via heterogeneous catalysis is methanol (H<sub>3</sub>COH). The present work aims to critically review studies that contributed to the development of the field of catalytic hydrogenation of CO<sub>2</sub> to methanol on copper-based materials, pointing out the main advances, challenges and promising directions to be followed. It is agreed that the two main mechanisms of methanol synthesis via exclusive hydrogenation of CO<sub>2</sub> over copper-based catalysts are (i) the formate route and (ii) the RWGS+CO-hydro route. The development of these routes is strongly related to the interaction between the surface and the intermediate species formed during the synthesis. In the formate route, the first intermediate formed is the formate itself (HCOO\*). The formation of this intermediate occurs through the interaction of CO<sub>2(g)</sub> with a hydride adsorbed to the surface. After this first step, the following hydrogenations are observed: HCOO\* → H<sub>2</sub>COO\* → H<sub>2</sub>COOH → H<sub>3</sub>CO\* → H<sub>3</sub>COH\* → H<sub>3</sub>COH<sub>(g)</sub>. In the RWGS+CO-hydro route, the first intermediate formed is the carboxyl (COOH\*). This species is formed after the hydrogenation of one of the oxygen atoms of the adsorbed CO<sub>2</sub>. Carboxyl, however, is an unstable species on copper-based catalysts and dissociates quickly, leading to the formation of CO\* and OH\*. Although the first intermediate in this route is carboxyl, it is a consensus that the key intermediate for methanol production via the RWGS+CO-hydro route is CO\*. After its formation, CO\* can be hydrogenated, leading to methanol synthesis, or desorbed, leading to the formation of CO(g). Pure copper surfaces are excellent RWGS catalysts, however, in these catalysts the CO\* formed is easily desorbed, therefore methanol synthesis via RWGS+CO-hydro is negligible over pure copper. One of the strategies that can be adopted to increase methanol production via the RWGS+CO-hydro route over copper catalysts is the addition of dopants that act to stabilize CO\* and the HCO\* species, formed in the first hydrogenation of CO\*. After the production of CO\*, the hydrogenations follow: CO\* → HCO\* → H<sub>2</sub>CO → H<sub>3</sub>CO\* → H<sub>3</sub>COH\* → H<sub>3</sub>COH<sub>(g)</sub>. Recently, studies have shown that the presence of water in small amounts promotes global methanol production. The main results presented in the literature indicate that the water molecule can act as a hydrogen donor species, reducing the activation energy of the processes of formation of O-H bonds and the breaking of the C-O(H) bond. However, in addition to hydrogenating the intermediates of this synthesis, the presence of water in the reaction medium may be related to surface changes, such as increased surface basicity and the formation of oxides.

**Keywords:** Methanol. CO<sub>2</sub>. Hydrogenation. Formate. RWGS+CO-hydro.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

<b>Figura 1</b> - Distribuição dos produtos derivados do metanol.....	20
<b>Figura 2</b> - Ciclo antropogênico do carbono oriundo do metanol e derivados.....	21
<b>Figura 3</b> - Grau de equilíbrio termodinâmico da síntese de metanol empregando-se CO ou CO <sub>2</sub> como fonte exclusiva de carbono em função da temperatura sob 49 atm. ....	23
<b>Figura 4</b> - Curvas de rendimento a metanol em função da temperatura empregado-se 5wt% Cu-ZnO/SiO <sub>2</sub> como catalisador e CO ou CO <sub>2</sub> como fonte exclusiva de carbono. 24	
<b>Figura 5</b> - Conversão de CO <sub>2</sub> em função da temperatura sobre Cu/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> sob diferentes pressões. ....	25
<b>Figura 6</b> - Esquema representativo dos possíveis mecanismos da conversão de CO <sub>2</sub> a metanol via rota do formiato e rota RWGS+CO-hidro. ....	27
<b>Figura 7</b> - Estrutura otimizada da nanopartícula Cu <sub>29</sub> .....	28
<b>Figura 8</b> - Possíveis rotas do mecanismo de hidrogenação do CO <sub>2</sub> sobre Cu <sub>29</sub> .....	29
<b>Figura 9</b> - Dependência da taxa de formação do formiato em função da pressão de (a) H <sub>2</sub> , mantendo-se constante a pressão de CO <sub>2</sub> = 380 Torr e (b) CO <sub>2</sub> , mantendo-se constante a pressão de H <sub>2</sub> = 380 Torr. ....	30
<b>Figura 10</b> - Cobertura de equilíbrio para (a) H <sub>2</sub> e (b) CO <sub>2</sub> na temperatura de 343 K.....	31
<b>Figura 11</b> - Dependência da taxa de formação do formiato em função da pressão de H <sub>2</sub> mantendo-se constante a pressão de CO <sub>2</sub> = 380 Torr. ●, ■ e ▲ representam os dados experimentais; as linhas sólidas representam o modelo do mecanismo L-H; as linhas tracejadas representam o modelo do mecanismo E-R. ....	33
<b>Figura 12</b> - Representação dos orbitais moleculares do hidrogênio molecular (H <sub>2</sub> ). ....	35
<b>Figura 13</b> - Modelo de interação entre o complexo metálico M(L) <sub>5</sub> e a molécula de H <sub>2</sub> baseado na Teoria dos Orbitais Moleculares. ....	35
<b>Figura 14</b> - Formação do complexo diidreto após interação com o metal de transição. ....	36
<b>Figura 15</b> - Esquema representativo das interações entre o complexo de cobre e o CO <sub>2</sub> .....	37
<b>Figura 16</b> - Cargas parciais de cada um dos átomos da espécie formiato formada a partir da adsorção do CO <sub>2</sub> ao complexo Cu(PH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .....	38
<b>Figura 17</b> - Perfil energético da formação do formiato bidentado a partir do mecanismo E-R sobre Cu(111).....	39
<b>Figura 18</b> - Possíveis rotas reacionais para a primeira e segunda hidrogenação do formiato em partículas de Cu.....	40
<b>Figura 19</b> - Possíveis caminhos reacionais para a terceira e quarta hidrogenação do formiato. ....	42
<b>Figura 20</b> - Perfil energético da síntese de metanol via rota do formiato sobre Cu(111) - curva vermelha e Cu <sub>29</sub> - curva preta. ....	43
<b>Figura 21</b> - Etapas da rota do formiato e da rota da RWGS+CO-hidro sobre PdCu(111). ....	45
<b>Figura 22</b> - Perfis de energia livre de Gibbs da síntese de metanol por meio de diferentes rotas (T = 500 K) ....	46
<b>Figura 23</b> - Intermediário carboxila adsorvido sobre Cu(111) nas configurações cis e trans. ....	47
<b>Figura 24</b> - Perfil energético da síntese de metanol via hidrogenação do CO e CO <sub>2</sub> sobre Cu(111).....	48

<b>Figura 25</b> - Diagrama do potencial de energia da síntese de metanol via rota do formiato e via rota da RWGS+CO-hidro sobre Ni/Cu(111) .....	50
<b>Figura 26</b> - Representação estrutural dos intermediários e complexos ativados envolvidos na síntese de metanol via rota da hidrogenação do CO sobre Ni/Cu(111). .....	51
<b>Figura 27</b> - Taxas relativas de produção de metanol sobre superfícies de cobre dopadas. As taxas apresentadas referem-se à comparação entre as taxas dos materiais dopados e a do Cu(111). .....	56
<b>Figura 28</b> - Razão entre o rendimento a metanol produzida via rota da RWGS+CO-hidro e via rota do formiato sobre as superfícies de Cu(111) pura e dopadas. ....	57
<b>Figura 29</b> - Sensibilidade da produção de metanol sobre superfícies de Cu(111) e Cu(111) com dopantes em função da variação das energias de ativação das etapas: $H_2COO^* + H^* \rightarrow H_2CO^* + OH^*$ , $CO^* \rightarrow CO$ e $CO^* + H^* \rightarrow HCO^*$ .....	58
<b>Figura 30</b> - Sensibilidade da produção de metanol via rota do formiato e via rota RWGS+CO-hidro sobre Cu(111) e Cu(111) com dopantes em função da variação das energias de ativação das etapas: $H_2COO^* + H^* \rightarrow H_2CO^* + OH^*$ , $CO^* \rightarrow CO$ e $CO^* + H^* \rightarrow HCO^*$ .....	59
<b>Figura 31</b> - Produção relativa de metanol em função da força de ligação do CO sobre as superfícies Cu(111) e Cu(111) dopadas. ....	60
<b>Figura 32</b> - Estado inicial do processo de dissociação da água sobre (a) superfícies metálicas limpas e (b) superfícies metálicas com um átomo de oxigênio pré-adsorvido. As esferas cinzas, vermelhas e brancas representam os átomos de metais, oxigênio e hidrogênio, respectivamente; $O_s$ : oxigênio pré-adsorvido à superfície; $O_a$ : oxigênio da água que está interagindo com a superfície; $H_a$ : hidrogênio da água que está interagindo com o oxigênio adsorvido. ....	62
<b>Figura 33</b> - Vista superior e lateral da molécula de água adsorvida à superfície Cu(111) em sua configuração mais estável. ....	63
<b>Figura 34</b> - Relação entre a energia de ativação da reação de dissociação da água em superfícies limpas e a energia de adsorção do oxigênio; R é o coeficiente de correlação linear. ....	66
<b>Figura 35</b> - Relação entre a diferença de energia de ativação da reação de dissociação da água em superfícies limpas e com oxigênio pré-adsorvido e a energia de adsorção do oxigênio; R é o coeficiente de correlação linear. ....	67
<b>Figura 36</b> - Visão de cima e lateral dos intermediários da reação de dissociação da água sobre as superfícies de Cu(111) limpa e com oxigênio pré-adsorvido. TS1 e TS2 são complexos ativados formados na dissociação da água sobre Cu(111) limpa; TS3 e TS4 são complexos ativados envolvidos na dissociação da água sobre Cu(111) com oxigênio pré adsorvido; as esferas vermelhas e brancas representam átomos de oxigênio e hidrogênio, respectivamente. ....	68
<b>Figura 37</b> - Perfil energético da dissociação da água sobre as superfícies de Cu(111) limpa e com oxigênio pré-adsorvido. ....	69
<b>Figura 38</b> - Perfil energético da síntese de metanol via hidrogenação do $CO_2$ por meio das rotas do formiato e da RWGS+CO-hidro sobre Cu(111) na ausência e na presença de água. As linhas vermelhas pontilhadas fazem parte da rota RWGS+CO-hidro. ....	71

- Figura 39** - Formação da espécie trans-COOH via mecanismo de transferência de hidrogênio pela água em dois diferentes mecanismos. .... 72
- Figura 40** - Perfis energéticos comparativos da energia livre de Gibbs para cada uma das possíveis etapas de hidrogenação do CO<sub>2</sub> empregando-se H\* ou H<sub>2</sub>O\* como fonte de hidrogênio. .... 73
- Figura 41** - Descrição dos mecanismos de transferência de hidrogênio “H-shuttled” e “H<sub>2</sub>O solvated” e ilustração dos intermediários de transição das etapas: (a) HCOO\* → HCOOH\* e (b) CO\* → HCO\* formados a partir da transferência de hidrogênio pela água por meio do mecanismo H-shuttled” e “H<sub>2</sub>O solvated”, respectivamente. .... 74
- Figura 42** - Efeito da água nas energias de reação (ΔE) e na energia de ativação (ΔE<sub>a</sub>) para cada uma das etapas elementares da síntese de metanol via (a) rota RWGS+CO-hidro e (b) rota do formiato. .... 76
- Figura 43** - Representação 3D da densidade diferencial de carga dos intermediários de transição formados a partir da hidrogenação do CO<sub>2</sub>\* (a) pela espécie H\* ou (b) pela espécie H<sub>2</sub>O\* e pela hidrogenação do CO\* (c) pela espécie H\* ou (d) pela espécie H<sub>2</sub>O\*. Volumes representados em amarelo identificam regiões ricas em elétrons; volumes representados em azul-claro identificam regiões pobres em elétrons. As esferas nas cores azul, marrom, vermelha e branca representam, respectivamente, os átomos de Cu, C, O e H. .... 78
- Figura 44** - Densidade eletrônica dos intermediários de transição formados na presença de água nas etapas (a) HCOO\* → HCOOH\* e (b) COOH\* → CO\* + OH\*. Volumes representados em amarelo identificam regiões ricas em elétrons; volumes representados em azul-claro identificam regiões pobres em elétrons. As esferas nas cores azul, marrom, cinza, vermelha e branca representam, respectivamente, os átomos de Pd, Cu, C, O e H. .... 80
- Figura 45** - Energia de ativação para a hidrogenação do CO<sub>2</sub>\* a COOH\* e do CO\* a HCO\* em função do número de moléculas de água próximas à espécie carbonatada. .... 82
- Figura 46** - Imagens de caracterização estrutural por diferentes técnicas: (a) MEV do material C-CZZ; (b) TEM do material C-CZZ; (c) MEV do material M-CZZ; (d) TEM do material M-CZZ. .... 83
- Figura 47** - Área superficial (S<sub>BET</sub>); diâmetro de partícula de cobre (d<sub>Cu</sub>); diâmetro de partícula do ZnO (d<sub>ZnO</sub>) e superfície de cobre (S<sub>Cu</sub>) dos materiais M-CZZ e C-CZZ. .... 84
- Figura 48** - Produção de metanol sob diferentes condições de operação sobre M-CZZ e C-CZZ. (a) Seletividade a metanol e (b) velocidade espacial da produção de metanol nas condições especificadas. As linhas cheias representam a síntese sobre o catalisador M-CZZ e as linhas tracejadas referem-se à síntese sobre o catalisador C-CZZ. ... 85
- Figura 49** - Evolução da formação de intermediários da síntese de metanol sobre (a) M-CZZ e (b) C-CZZ. Resultados obtidos por meio da técnica in situ de espectroscopia de refletância difusa no infravermelho com transformada de Fourier (DRIFTS) sob as condições de síntese de 220°C e 3,0 MPa com alimentação composta por CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>. .... 86

- Figura 50** – Evolução das concentrações das espécies formiato ( $\text{HCOO}^-$ ), metóxi ( $\text{CH}_3\text{O}^-$ ) e metanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) sobre a superfície do M-CZZ (linhas cheias) e C-CZZ (linhas pontilhadas) ao longo do tempo. ....87
- Figura 51** - Espectros obtidos pela técnica de DRIFTS in situ para a síntese de metanol a  $220^\circ\text{C}$  sobre M-CZZ. Inicialmente, o processo ocorre sob pressão atmosférica com alimentação exclusiva de  $\text{CO}_2$  por 30 min seguida pela troca de alimentação de  $\text{CO}_2$  para  $\text{H}_2$ . 30 min após essa troca de alimentação para o sistema (a) há o aumento da pressão até 3,0 MPa sem alteração da composição da alimentação, para o sistema (b) há o aumento da pressão para 3,0 MPa acompanhada da adição de  $\text{H}_2\text{O}$  à alimentação. Em (c), são destacados os picos relativos à detecção de metanol na ausência e na presença de água. ....88
- Figura 52** - Espectros obtidos pela técnica de DRIFTS in situ, mostrando a evolução dos intermediários da síntese de metanol na presença de vapor de água a  $220^\circ\text{C}$  em diferentes valores de pressão e composição de alimentação. ....89
- Figura 53** - Resultados da análise de espectrometria de massa na saída do reator após a passagem de vapor de água deuterada ( $\text{D}_2\text{O}$ ) através do leito catalítico saturado com a espécie  $\text{CH}_3\text{O}^-$ . Os três catalisadores empregados foram (a) M-CZZ; (b) C-CZZ; (c) CZZ-modificado com Zeolita 3A. ....91
- Figura 54** - Distribuição das espécies detectadas na saída do leito catalítico de C-CZZ com alimentação adicional de  $\text{D}_2\text{O}$  em diferentes concentrações. As reações foram conduzidas na temperatura de  $220^\circ\text{C}$ ,  $\text{CO}_2:\text{H}_2 = 1:3$  e 3,0 MPa. ....92
- Figura 55** - Conversão de  $\text{CO}_2$ , seletividade e rendimento a metanol, seletividade e rendimento a CO em função da concentração de água na alimentação sobre (a) M-CZZ e (b) C-CZZ. Condições da reação:  $220^\circ\text{C}$  e 3,0 MPa. ....93
- Figura 56** - Conversão de  $\text{CO}_2$ , seletividade a metanol e seletividade a CO para sistemas com 0% ou 10% de água na alimentação sob diferentes valores de pressão. Síntese conduzida sobre (a) M-CZZ e (b) C-CZZ sob temperatura de  $220^\circ\text{C}$ . ....94

## LISTA DE TABELAS

- Tabela 1** - Energia de adsorção ( $E_{\text{ads}}|\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ), distância média do  $\text{O}_a$  até o Cu adjacente ( $d|\text{\AA}$ ), transferência de carga da água para a superfície Cu(111) em sua configuração mais estável ( $q|e$ ). .....62
- Tabela 2** - Energia de ativação ( $E_a|\text{eV}$ ), entalpia de reação ( $\Delta H|\text{eV}$ ) e distância entre os átomos de oxigênio e hidrogênio da água adsorvida ( $d_{\text{H}_a-\text{O}_a}|\text{\AA}$ ) sobre a superfície Cu(111) limpa e com oxigênio pré-adsorvido.....65
- Tabela 3** - Densidade de carga das principais espécies intermediárias na ausência e na presença de água.  $\Delta^*$  representa as espécies formadas nas reações descritas (exceto  $\text{H}_2\text{O}^*$  e  $\text{OH}^*$ ), por exemplo, na reação  $\text{COOH}^* + * \rightarrow \text{CO}^* + \text{OH}^*$ ,  $\Delta^*$  representa a espécie  $\text{CO}^*$ . .....79

## **LISTA DE SIGLAS**

DFT - Density Functional Theory (Teoria do funcional da densidade, em português).

IPCC - Intergovernmental Panel on Climate Change (Painel Intergovernamental sobre Mudanças Climáticas, em português).

RWGS – Reverse water-gas shift (Reação reversa à de deslocamento gás-água, em português).

ONU – Organização das Nações Unidas.

TOM – Teoria dos Orbitais Moleculares.

## LISTA DE SÍMBOLOS

$\theta$  - Grau de cobertura da superfície.

V – Volume da espécie adsorvida à superfície.

$V_{\infty}$  = Volume correspondente à cobertura total da superfície por uma monocamada completa do referido adsorbato.

wt% - Concentração de massa em porcentagem.

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO.....</b>	<b>16</b>
<b>2</b>	<b>METODOLOGIA.....</b>	<b>19</b>
<b>3</b>	<b>REVISÃO DA LITERATURA.....</b>	<b>20</b>
3.1	METANOL: IMPORTÂNCIA ECONÔMICA E ASPECTOS SOBRE A SÍNTESE INDUSTRIAL.....	20
3.2	PRINCIPAIS ROTAS REACIONAIS DA HIDROGENAÇÃO CATALÍTICA DO CO <sub>2</sub> A METANOL SOBRE CATALISADORES À BASE DE COBRE.....	26
<b>3.2.1</b>	<b>Mecanismo e Sítios Ativos Envolvidos na Rota do Formiato (HCOO*).....</b>	<b>28</b>
3.2.1.1	Hidrogenação do formiato (HCOO*) a metanol sobre catalisadores à base de cobre....	40
<b>3.2.2</b>	<b>Mecanismo e Sítios Ativos Envolvidos na Rota da RWGS+CO-hidro.....</b>	<b>44</b>
3.3	INFLUÊNCIA DA ÁGUA NOS MECANISMOS DA SÍNTESE DE METANOL.....	61
<b>3.3.1</b>	<b>Aspectos Relacionados à Interação da Água com Superfícies Metálicas.....</b>	<b>61</b>
<b>3.3.2</b>	<b>Mecanismos de Transferência de Hidrogênio pela Água e sua Influência em Diferentes Etapas da Síntese de Metanol sobre Catalisadores à Base de Cobre.....</b>	<b>70</b>
<b>3.3.3</b>	<b>Influência da Concentração de Água na Síntese de Metanol.....</b>	<b>81</b>
<b>4</b>	<b>PANORAMA GERAL E CONSIDERAÇÕES FINAIS.....</b>	<b>95</b>
	<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>105</b>
	<b>ANEXO – Fórmula estrutural das espécies reagentes e intermediárias envolvidas na síntese de metanol.....</b>	<b>107</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Desde a Revolução Industrial ocorrida no século XVIII é observado um constante aumento na queima mundial de combustíveis de origem fóssil, como o petróleo, o carvão mineral e o gás natural. Devido principalmente às elevadas taxas de emissão líquida de CO<sub>2</sub> e de outros gases do efeito estufa oriundos da reação de combustão, esses combustíveis são considerados altamente poluentes. A presença de CO<sub>2</sub> na atmosfera é uma das principais variáveis relacionadas com o desenvolvimento da vida em nosso planeta, já que o fenômeno do efeito estufa permite a manutenção da temperatura da Terra em diferentes épocas do ano e ao longo de um mesmo dia. Todavia, o excesso das emissões antropogênicas desse gás vem sendo relacionado à ocorrência de mudanças climáticas com destaque ao aquecimento global (DELWORTH, MAHLMAN e KNUTSON, 1999; FIELD, *et al*, 2012).

O fenômeno do aquecimento global devido ao aumento da concentração de CO<sub>2</sub> na atmosfera, relativo à ação antropogênica, foi previsto pela primeira vez pelo cientista inglês Guy Stewart Callendar em um estudo publicado em 1938. Neste estudo, Callendar (1938) explorou dados que haviam sido coletados em 200 estações meteorológicas de 1880 até 1930 e observou uma relação entre o aumento da concentração de CO<sub>2</sub> atmosférico e um aumento na temperatura média registrada ao longo do tempo. A análise dos dados permitiu ao autor concluir que a temperatura do planeta Terra estava aumentando numa taxa de 0,005°C por ano ao longo dos 50 anos que antecederam a publicação do estudo.

Tendo em vista a importância da investigação das causas, consequências e mitigação do aquecimento global, no ano de 1988 a ONU (Organização das Nações Unidas) instituiu o Painel Intergovernamental sobre Mudanças Climáticas (em inglês *Intergovernmental Panel on Climate Change*, IPCC). O IPCC é uma organização de cunho científico-político responsável pelo estudo e divulgação de conhecimentos avançados relativos às mudanças climáticas que vêm ocorrendo em âmbito global. Em 2014 o IPCC publicou seu quinto relatório, onde concluiu que nas últimas décadas o aquecimento global oriundo das ações antropogênicas foi responsável por impactos observados nos sistemas naturais e humanos. Algumas das consequências constatadas foram: alteração no regime de precipitação e fusão de neve e gelo, extinção de espécies terrestres e marinhas, diminuição da produtividade agrícola em diversas regiões do planeta, entre outras.

No cenário descrito torna-se evidente a necessidade do desenvolvimento de tecnologias que permitam a manutenção da produção energética aliada à manutenção ou redução da concentração atmosférica dos gases estufa, como o CO<sub>2</sub>. Algumas das estratégias que podem

ser adotadas incluem a substituição de combustíveis fósseis por fontes de energias limpas e renováveis, o aprimoramento da eficiência energética de automóveis e a captura de CO<sub>2</sub> em fontes produtoras (MA *et al.*, 2017). A captura de CO<sub>2</sub> atmosférico para a produção de moléculas orgânicas complexas é um processo realizado pelas plantas na presença de luz. Este processo permite a fixação de carbono pelos organismos. Inspirado nesse processo natural, é cada vez maior o número de estudos que visam o emprego do dióxido de carbono para a síntese de produtos com alto valor agregado. Uma dessas abordagens compreende a hidrogenação de CO<sub>2</sub> via catálise heterogênea.

A hidrogenação do CO<sub>2</sub> pode levar à síntese de metano (MIKKELSEN, JØRGENSEN e KREBS, 2010), etano (GONÇALVES *et al.*, 2013), etileno (GONÇALVES *et al.*, 2010), parafina (SHIBATA, MOULIJIN e MUI, 2008), formaldeído (DUBÉ e BRISARD, 2005), ácido fórmico (MIKKELSEN, JØRGENSEN e KREBS, 2010), éter dimetílico (CENTI e PERATHONER, 2009), metanol (MIKKELSEN, JØRGENSEN e KREBS, 2010), álcoois com dois ou mais átomos de carbono (SCHWARTZ, 1993) e gasolina (INUI, 1996).

Dentre os principais produtos que podem ser obtidos via hidrogenação de CO<sub>2</sub> sobre catalisadores sólidos, o metanol (CH<sub>3</sub>OH) é um dos compostos de maior relevância. Notadamente, o metanol é uma das principais matérias-primas da indústria química de base. Dentre os insumos fundamentais que podem ser produzidos a partir desse álcool destacam-se o formaldeído, o etileno, o propileno, o ácido acético, entre outros produtos frequentemente obtidos a partir do petróleo (IRENA, 2021). Atualmente, o metanol já é produzido industrialmente por meio de uma reação catalítica em fase gasosa empregando-se catalisadores de Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (60%, 30% e 10%, respectivamente) (GRACIANI *et al.*, 2014). Nesse processo, a alimentação geralmente é composta por CO e H<sub>2</sub>, mistura popularmente conhecida como gás de síntese, e a síntese de metanol se dá a partir da reação:



Uma das estratégias empregadas no processo industrial que conduz ao aumento da produtividade do metanol é a adição de pequenas quantidades de CO<sub>2</sub> à alimentação e, embora alguns trabalhos apontem que a principal fonte de carbono na síntese de metanol é o CO<sub>2</sub> (GRABOW e MAVRIKAKIS, 2011), a consolidação de um processo industrial com alimentação exclusiva de CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub> ainda é um desafio a ser ultrapassado. Dois dos principais gargalos dessa síntese são a alta estabilidade do CO<sub>2</sub> e os baixos valores de conversão do CO<sub>2</sub> em temperaturas brandas. A síntese de metanol a partir da hidrogenação do CO<sub>2</sub> dá-se através

da reação:



Sabe-se que a distribuição de produtos da hidrogenação de  $\text{CO}_2$  depende intimamente (i) da natureza (DEWULF, JIN e BARD, 1989); (CENTI e PERATHONER, 2009), (ii) do suporte catalítico (INOUE, LIZUKA e TANABE, 1989) e de promotores (CENTI e PERATHONER, 2009), (iii) do ambiente químico (KORTLEVER, 2013); (DUBÉ e BRISARD, 2005), (iv) das condições de reação, tais como: temperatura (YOSHIO, KATSUHEI e SHIN, 1986), pressão (HARA, KUDO e SAKATA, 1995), etc. Em especial, a síntese de metanol empregando-se catalisadores à base de cobre tem se mostrado fortemente dependente da estrutura superficial do material (NIE *et al*, 2018; WANG *et al*, 2020).

Entender as interações entre os reagentes e a superfície, assim como a formação das espécies intermediárias ao longo de uma síntese, são essenciais no desenvolvimento de catalisadores capazes de promover a reação desejada. Conhecendo-se as espécies que participam do mecanismo da reação e o impacto das características do catalisador e de variáveis de processo (como temperatura, pressão, relação molar entre reagentes, etc) na formação de intermediários e produtos reacionais, é possível desenvolver catalisadores com características desejáveis e operar a reação em condições adequadas para que se obtenha os produtos de interesse.

O mecanismo da reação de síntese do metanol ainda é controverso na comunidade científica e abre caminhos para o desenvolvimento de diversas pesquisas com metodologias experimentais e teóricas. Um dos principais desafios atualmente é a identificação das principais espécies intermediárias do processo de hidrogenação do  $\text{CO}_2$ . Nesse sentido, os principais mecanismos propostos para a síntese de  $\text{CH}_3\text{OH}$  a partir da hidrogenação de  $\text{CO}_2$  sobre catalisadores à base de cobre são: (i) a “rota do formiato” (SUN *et al*, 2019) e (ii) a “rota RWGS+CO-hidro” (SUN *et al*, 2019).

O presente trabalho tem como objetivo revisar criticamente estudos que apresentaram contribuições na área de hidrogenação catalítica do  $\text{CO}_2$  a metanol em materiais à base de cobre e apontar os principais avanços, desafios ainda existentes e direções promissoras a serem seguidas para o progresso do conhecimento nesta área.

## **2. METODOLOGIA**

A metodologia de estudo empregada no presente trabalho consistiu na revisão crítica e organização sistêmica de resultados apresentados em 51 artigos relacionados ao tema de captura e hidrogenação do CO<sub>2</sub> via catálise heterogênea, publicados no período compreendido entre os anos de 1986 e 2020. A revisão apresentada limitou-se ao estudo dos principais mecanismos da síntese de metanol sobre catalisadores à base de cobre e abordou alguns aspectos relacionados ao emprego de materiais dopados e à utilização de água ao longo da síntese.

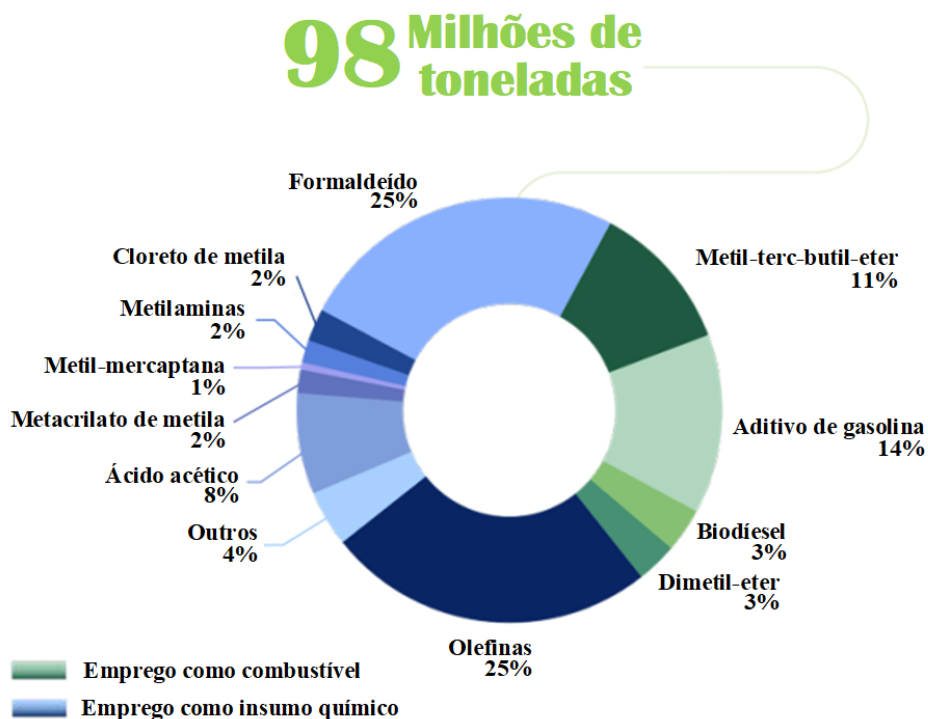
### 3 REVISÃO DA LITERATURA

Nas seções que se seguem serão apresentados os principais pontos relacionados à produção e importância do metanol assim como suas principais rotas de síntese via hidrogenação de CO<sub>2</sub> e fatores que impactam sua produção.

#### 3.1 METANOL: IMPORTÂNCIA ECONÔMICA E ASPECTOS SOBRE A SÍNTESE INDUSTRIAL

O metanol é uma das matérias-primas mais importantes da indústria química de base, sua produção mundial em 2019 foi de cerca de 98 milhões de toneladas e a estimativa é que esse valor seja de 120 milhões de toneladas em 2025 e supere 500 milhões de toneladas em 2050 (IRENA, 2021). Entre os insumos fundamentais obtidos a partir do metanol destacam-se o formaldeído, o etileno, o propileno, o ácido acético, entre outros produtos frequentemente obtidos a partir do petróleo. A Figura 1 apresenta a quantidade e diversificação dos produtos sintetizados em 2019 utilizando-se o metanol como matéria-prima.

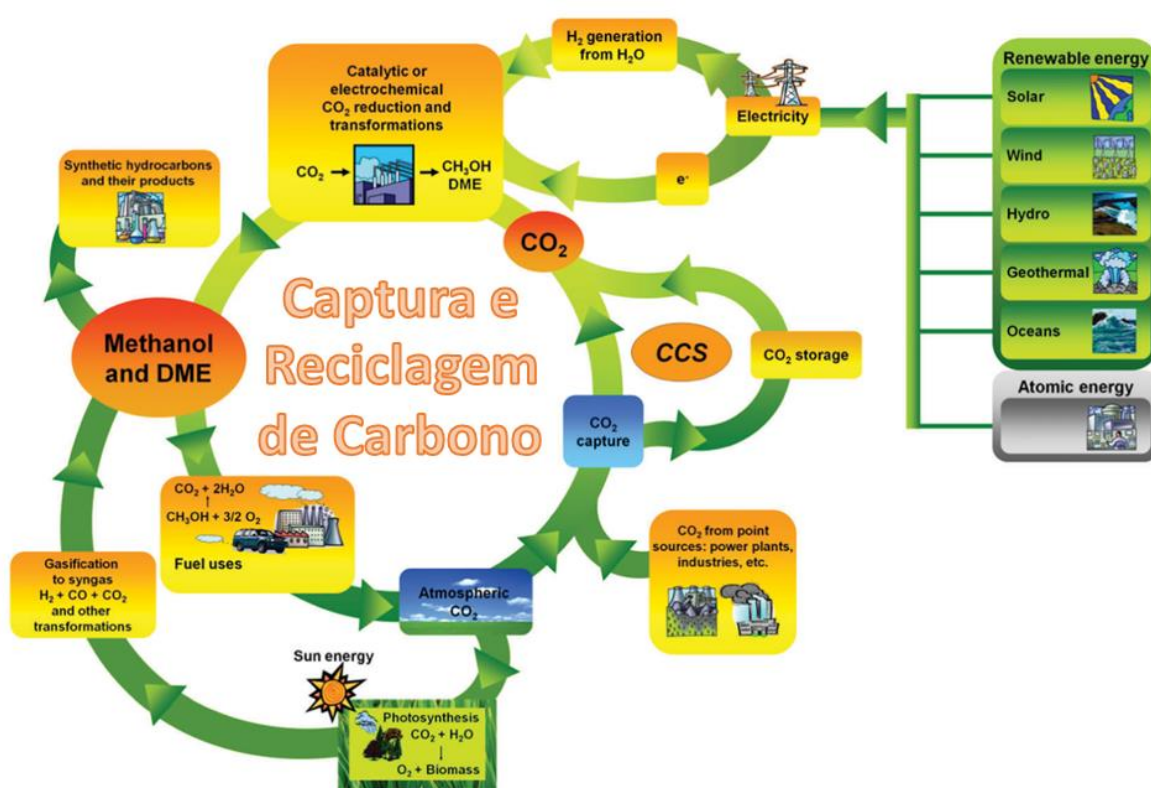
**Figura 1** - Distribuição dos produtos derivados do metanol.



Fonte: Adaptado de IRENA (2021)

A produção de insumos, como hidrogênio, metanol, metano, hidrocarbonetos e alcoóis de cadeia longa, entre outros, empregando-se exclusivamente energias renováveis no processo produtivo, como, por exemplo, energia solar, eólica e energia de marés, possibilita o armazenamento desse tipo de energia na forma de ligações químicas e facilita o seu transporte. Partindo desse conceito, Goeppert *et al* (2014) analisaram a substituição da matriz energética de fonte fóssil pelo metanol e seus derivados e concluíram que é possível fechar um ciclo antropogênico de carbono tendo como estratégia fundamental a captura e conversão do CO<sub>2</sub>. O ciclo proposto pelos autores pode ser visto na Figura 2.

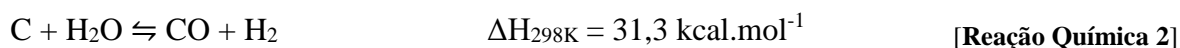
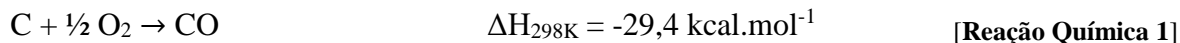
**Figura 2** - Ciclo antropogênico do carbono oriundo do metanol e derivados.



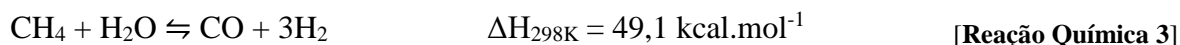
**Fonte:** Adaptado de Goeppert *et al* (2014)

Por razões econômicas, atualmente o metanol é produzido comercialmente a partir de uma mistura gasosa composta por CO e H<sub>2</sub>. Essa mistura é popularmente conhecida como gás de síntese. Em sua maior parte, o gás de síntese é obtido quase que exclusivamente por matérias primas de fonte fóssil, como o gás natural e o carvão mineral. Tradicionalmente, o gás de síntese era produzido por meio da gaseificação do carvão mineral. Nesse processo, essa mistura é obtida através da ocorrência concomitante de duas reações: na primeira o carbono é parcialmente oxidado, levando à formação do CO, e na segunda o carbono reage com a água

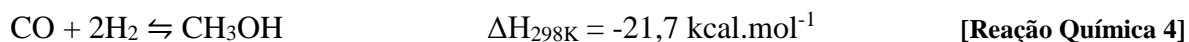
oriunda de uma corrente de vapor, levando à formação de CO e H<sub>2</sub> (GOEPPERT *et al*, 2014). As principais reações envolvidas nessa síntese encontram-se descritas nas Reações Químicas 1 e 2.



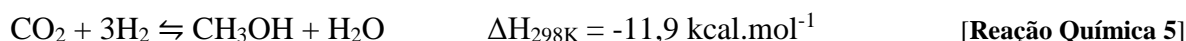
A produção do gás de síntese por meio da gaseificação do carvão mineral tem caído em desuso e mantém-se concentrada apenas em países que apresentam grandes reservas desse minério e poucas reservas de gás natural, como é o caso da China e da África do Sul. Atualmente, a reforma a vapor do metano é o principal processo empregado na produção industrial do gás de síntese. Esse processo ocorre por meio da reação do metano com vapor de água e é realizado, industrialmente, na presença de catalisadores de níquel sob temperaturas de 800-1000 °C e pressões de 20-40 atm (GOEPPERT *et al*, 2014). A reação de reforma a vapor do metano é descrita pela [Reação Química 3].



A produção industrial de metanol empregando-se o gás de síntese ocorre de acordo com a Reação Química 4 sob temperaturas de 450-600 K e pressões de 50 a 100 atm na presença de catalisadores de Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (60%, 30% e 10%, respectivamente) (GRACIANI *et al*, 2014).

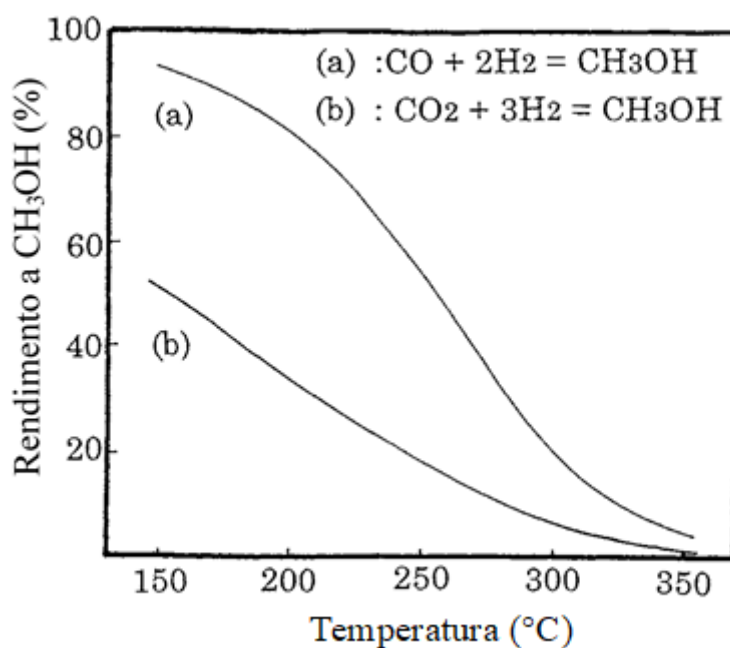


Uma das estratégias empregadas industrialmente na promoção da síntese de metanol é a adição de pequenas quantidades de CO<sub>2</sub> à alimentação ao longo do processo. Embora vários trabalhos apontem que a principal fonte de carbono dessa síntese é o CO<sub>2</sub> (GRABOW e MAVRIKAKIS, 2011), a produção de metanol com alimentação exclusiva de CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub> (vide Reação Química 5) é termodinamicamente menos favorável quando comparada à síntese com alimentação composta por CO/CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>.



Inui *et al* (1998) determinaram as curvas de equilíbrio termodinâmico da síntese de metanol via hidrogenação exclusiva de CO ou CO<sub>2</sub> em função da temperatura. Os resultados obtidos para um sistema submetido à pressão de 5 MPa ( $\approx$  49 atm) estão apresentados na Figura 3.

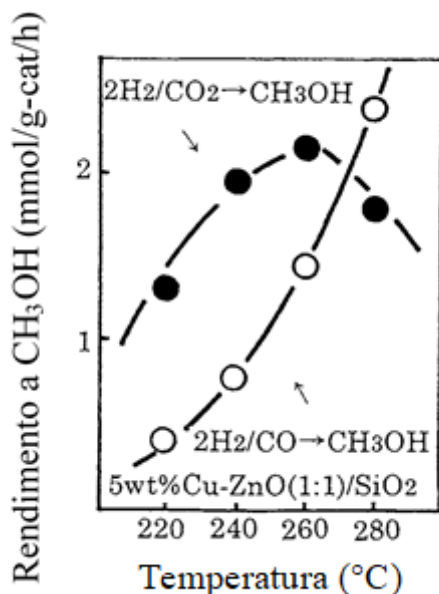
**Figura 3** - Grau de equilíbrio termodinâmico da síntese de metanol empregando-se CO ou CO<sub>2</sub> como fonte exclusiva de carbono em função da temperatura sob 49 atm.



Fonte: Adaptado de Inui *et al* (1998)

Das curvas apresentadas na Figura 3 pode-se observar que, em todas as temperaturas analisadas, o grau de equilíbrio termodinâmico de síntese de metanol a partir da hidrogenação do CO é maior do que aquele relativo à hidrogenação do CO<sub>2</sub>. Complementarmente, Inui *et al* (1998) conduziu testes catalíticos empregando-se o catalisador 5wt% Cu-ZnO/SiO<sub>2</sub> e determinou o rendimento da reação a metanol em diferentes temperaturas. Os resultados obtidos encontram-se dispostos na Figura 4.

**Figura 4** - Curvas de rendimento a metanol em função da temperatura empregado-se 5wt% Cu-ZnO/SiO<sub>2</sub> como catalisador e CO ou CO<sub>2</sub> como fonte exclusiva de carbono.

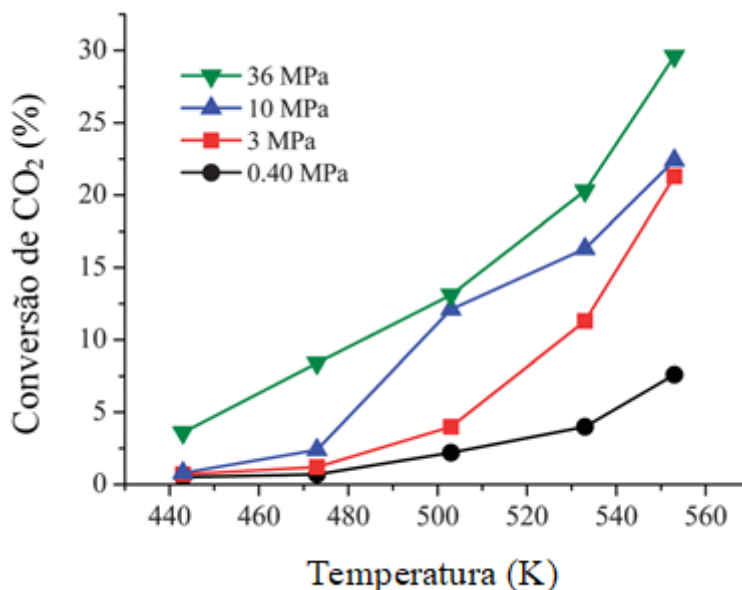


Fonte: Adaptado de Inui *et al* (1998)

De acordo com os resultados apresentados na Figura 4 é possível observar que o rendimento a metanol quando a alimentação é composta por CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub> atinge seu valor máximo na temperatura de 260 °C. Nessa temperatura, o grau de equilíbrio termodinâmico da síntese de metanol a partir da hidrogenação do CO<sub>2</sub> é menor que 20%, enquanto que para a reação de hidrogenação do CO esse valor é superior a 50%. Outro ponto interessante de ser observado é que, de acordo com a Reação Química 5, a síntese de metanol via hidrogenação do CO<sub>2</sub> é um processo exotérmico, ou seja, deve ser favorecido em temperaturas mais brandas. Essa propriedade é confirmada pelos dados apresentados nas curvas de equilíbrio demonstradas na Figura 3.

Embora a síntese de metanol via hidrogenação do CO<sub>2</sub> seja favorecida em temperaturas mais brandas, a conversão de CO<sub>2</sub> apresenta o comportamento oposto. Bansode *et al* (2013) conduziram testes catalíticos sobre Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com alimentação composta por H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> = 3,8/1 sob diferentes pressões e sintetizaram os dados obtidos nas curvas apresentadas na Figura 5.

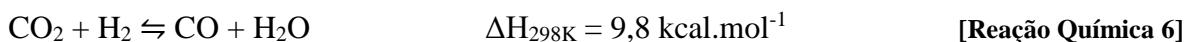
**Figura 5** - Conversão de CO<sub>2</sub> em função da temperatura sobre Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sob diferentes pressões.



Fonte: Adaptado de Bansode *et al* (2013)

Os resultados apresentados na Figura 5 claramente indicam que a conversão de CO<sub>2</sub> aumenta com o aumento da temperatura para todas as pressões analisadas. Com o aumento da temperatura, a cinética da reação de hidrogenação de CO<sub>2</sub> é favorecida.

É consenso na literatura que uma das principais reações que concorrem com a síntese de metanol é produção de CO e H<sub>2</sub>O via reação *reverse water-gas shift* (RWGS), descrita pela Reação Química 6.



Com base nos dados termodinâmicos apresentados na Reação Química 6 pode-se observar que a RWGS é uma reação endotérmica, o que significa que ela é favorecida em temperaturas mais altas, ou seja, temperaturas onde há altas conversões de CO<sub>2</sub>. Outro ponto importante a ser levantado é que, de acordo com o princípio de Le Chatelier, a síntese de metanol via hidrogenação do CO<sub>2</sub>, descrita pela Reação Química 5, é favorecida em sistemas submetidos a altas pressões. Por outro lado, a RWGS não é influenciada pela pressão.

Um dos grandes desafios da síntese de metanol por meio da hidrogenação exclusiva do CO<sub>2</sub> está relacionada à dificuldade da interação dessa molécula com a superfície do catalisador. O dióxido de carbono é uma molécula linear aproximadamente cilíndrica que apresenta carga

parcial negativa próxima aos átomos terminais de oxigênio e carga parcial positiva nas proximidades do átomo central de carbono. A deficiência e abundância de elétrons em diferentes regiões da molécula de CO<sub>2</sub> está fortemente relacionada com a sua adsorção em diferentes sítios ativos da superfície (RALSER *et al*, 2016). Podemos dividir os sítios ativos de superfícies entre sítios alcalinos e sítios ácidos. Os sítios ativos de caráter alcalino são aqueles que possuem a capacidade de doar elétrons, esses sítios interagem com a região do CO<sub>2</sub> mais deficiente em elétrons, ou seja, promovem a ligação entre o carbono da molécula do CO<sub>2</sub> e a superfície. Por outro lado, os sítios ativos de caráter ácido são aqueles que possuem a capacidade de receber elétrons. Esses sítios interagem com as regiões do CO<sub>2</sub> ricas em elétrons, ou seja, promovem a adsorção do CO<sub>2</sub> por meio de uma ligação entre um átomo de oxigênio e a superfície. Devido à alta estabilidade química da molécula de CO<sub>2</sub>, a condução de estudos que visam compreender a interação e adsorção desse reagente são essenciais no entendimento dos mecanismos que levam à síntese do metanol.

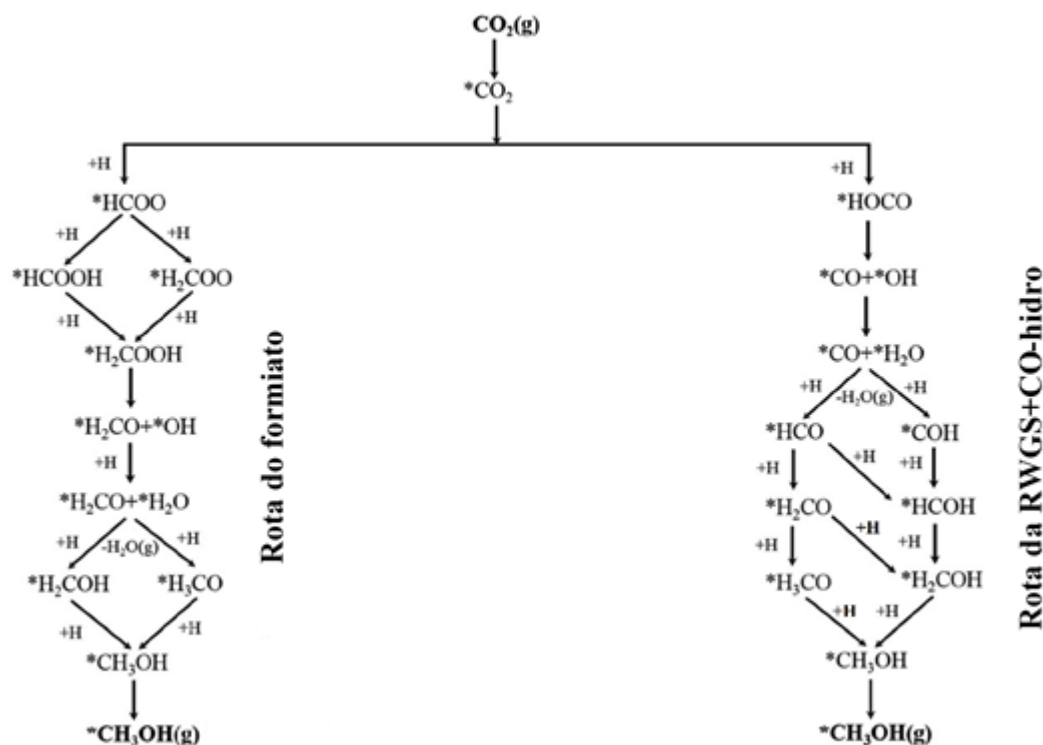
Em vista dos pontos levantados, atualmente, a síntese de metanol é realizada sob altas temperaturas (visando altas conversões de CO<sub>2</sub>) e alta pressão (visando o favorecimento da hidrogenação do CO<sub>2</sub> a metanol). Nesse cenário muitos estudos apontam que um dos principais desafios a serem superados para viabilizarmos a síntese do metanol a partir do CO<sub>2</sub> é o desenvolvimento de catalisadores capazes de atuar e promover rotas reacionais que resultem em um processo com alta conversão de CO<sub>2</sub> em condições brandas (LIU *et al*, 2003; SUN *et al*, 2019). Destacadamente, a dificuldade dessa síntese se dá principalmente devido à alta estabilidade termodinâmica da molécula de CO<sub>2</sub>. Devido a essa característica, sua quimissorção, assim como a configuração do adsorbato, mostra-se altamente dependente da composição e características estruturais da superfície do catalisador (WANG *et al*, 2005; YANG *et al*, 2019; WANG *et al*, 2020).

### 3.2 PRINCIPAIS ROTAS REACIONAIS DA HIDROGENAÇÃO CATALÍTICA DO CO<sub>2</sub> A METANOL SOBRE CATALISADORES À BASE DE COBRE

A síntese de metanol por meio da hidrogenação do CO<sub>2</sub> ainda não foi completamente elucidada pela academia. Entretanto, duas rotas têm sido consideradas como consenso em sínteses conduzidas sobre catalisadores à base de cobre, são elas (i) a rota do formiato e (ii) a rota RWGS+CO-hidro. As reações elementares de cada um desses mecanismos encontram-se organizadas no esquema ilustrado na Figura 6 e a fórmula estrutural dos principais

intermediários podem ser consultados no Anexo.

**Figura 6** - Esquema representativo dos possíveis mecanismos da conversão de  $\text{CO}_2$  a metanol via rota do formiato e rota RWGS+CO-hidro.



Fonte: Adaptado de Porosoff, Yan e Chen (2016)

Em síntese, como podemos observar no esquema apresentado, a rota do formiato inicia com a hidrogenação do átomo de carbono do  $\text{CO}_2^*$  levando à formação do formiato ( $\text{HCOO}^*$ ), principal espécie intermediária deste caminho reacional. A segunda hidrogenação pode ocorrer novamente no carbono ou em um dos átomos de oxigênio, levando à formação de  $\text{HCOOH}^*$  se o  $\text{H}^*$  atacar o átomo de oxigênio ou  $\text{H}_2\text{COO}^*$  se o carbono for hidrogenado pela segunda vez. Porosoff, Yan e Chen (2016) propõem que a terceira hidrogenação leva à formação de  $\text{H}_2\text{COOH}^*$ , que é posteriormente decomposto em  $\text{H}_2\text{CO}^*$  e  $\text{OH}^*$ . O intermediário  $\text{H}_2\text{CO}^*$  pode ter o carbono hidrogenado, levando à formação do metóxi ( $\text{H}_3\text{CO}^*$ ) ou pode ter seu oxigênio atacado pelo  $\text{H}^*$ , gerando, neste caso, a espécie  $\text{H}_2\text{COH}^*$ . A última etapa da síntese é a hidrogenação do átomo de oxigênio do metóxi ou a hidrogenação do carbono da espécie  $\text{H}_2\text{COH}^*$ . Em ambas as reações, tem-se a formação do metanol.

A segunda rota apresentada é a rota RWGS+CO-hidro. Esse mecanismo inicia-se com

a hidrogenação de um dos átomos de oxigênio do  $\text{CO}_2^*$ , formando a carboxila ( $\text{COOH}^*$ ). A espécie  $\text{COOH}^*$  é posteriormente decomposta segundo a reação:  $\text{COOH}^* \rightarrow \text{CO}^* + \text{OH}^*$ . As próximas etapas do mecanismo se resumem na ocorrência de três hidrogenações do carbono e uma hidrogenação do oxigênio da espécie  $\text{CO}^*$ , que podem ocorrer de acordo com as sequências e caminhos propostos no esquema ilustrado na Figura 6. Na rota RWGS+CO-hidro o intermediário chave para a síntese do metanol é o  $\text{CO}^*$ , produzido principalmente através da quebra da carboxila.

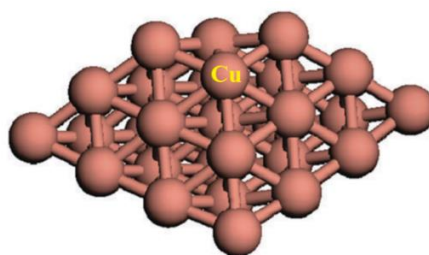
Adiante, tendo em vista explorar e elucidar as rotas do formiato e da RWGS-CO hidro, serão apresentados e discutidos os processos de adsorção e dissociação dos reagentes, assim como as principais reações elementares e intermediários formados em ambos os mecanismos.

### 3.2.1 Mecanismo e Sítios Ativos Envolvidos na Rota do Formiato ( $\text{HCOO}^*$ )

O emprego do Cu(111) como superfície modelo tanto em estudos teóricos como em estudos experimentais é muito comum na literatura. Três características principais dessa superfície a colocam nesse patamar: (i) a configuração Cu(111) é a faceta de cobre termodinamicamente mais estável, ou seja, a formação dessa faceta na superfície de partículas de cobre é termodinamicamente favorável, (ii) análises de microscopia eletrônica mostram que, sob condições de redução, as partículas de cobre expõem principalmente as facetas Cu(111) e Cu(100) e (iii) as taxas de reação encontradas sobre Cu(111) são muito similares àsquelas encontradas para catalisadores Cu/ZnO, que são materiais com composição semelhante a dos catalisadores industriais (GRABOW e MAVRIKAKIS, 2011).

Yang *et al* (2010) estudou o mecanismo e os sítios envolvidos na síntese de metanol sobre nanopartículas de cobre e sobre a superfície Cu(111). A estrutura da nanopartícula analisada foi otimizada por DFT *calculations* e encontra-se disposta na Figura 7.

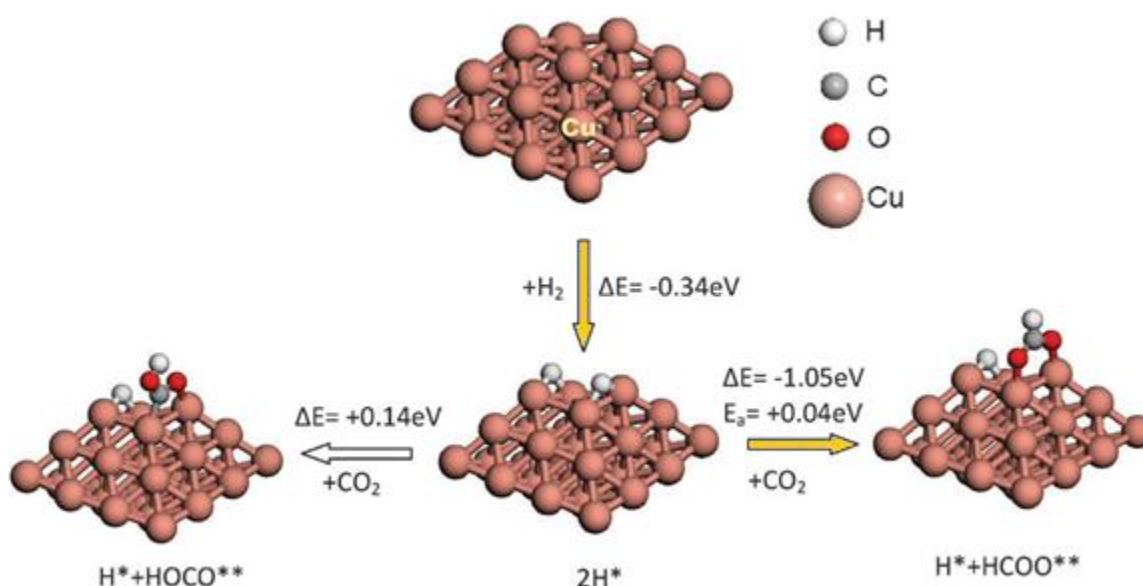
**Figura 7** - Estrutura otimizada da nanopartícula  $\text{Cu}_{29}$ .



**Fonte:** Adaptado de Yang *et al* (2010)

O arranjo atômico proposto é uma estrutura composta por 29 átomos de cobre dispostos em uma estrutura piramidal formada pela combinação de facetas de Cu(100) e Cu(111) com diâmetro de 1.2 nm. Os resultados de simulação indicaram que os sítios do topo da partícula Cu<sub>29</sub> interagem muito fracamente com o CO<sub>2</sub> gasoso, mas são muito ativos na adsorção e dissociação do H<sub>2</sub>. De acordo com os autores, após a dissociação do H<sub>2</sub> o CO<sub>2</sub> interage com a espécie H\* e se adsorve à superfície. A adsorção do CO<sub>2</sub> ocorre em duas possíveis configurações: na configuração ponte (o átomo de carbono e um átomo de oxigênio estão ligados à superfície) ou como formiato bidentado (espécie HCOO\* com ambos os átomos de oxigênio ligados à superfície). As espécies formadas e a energia envolvida na dissociação do H<sub>2</sub> e nas primeiras hidrogenações do CO<sub>2</sub> são apresentadas na Figura 8.

**Figura 8** - Possíveis rotas do mecanismo de hidrogenação do CO<sub>2</sub> sobre Cu<sub>29</sub>.



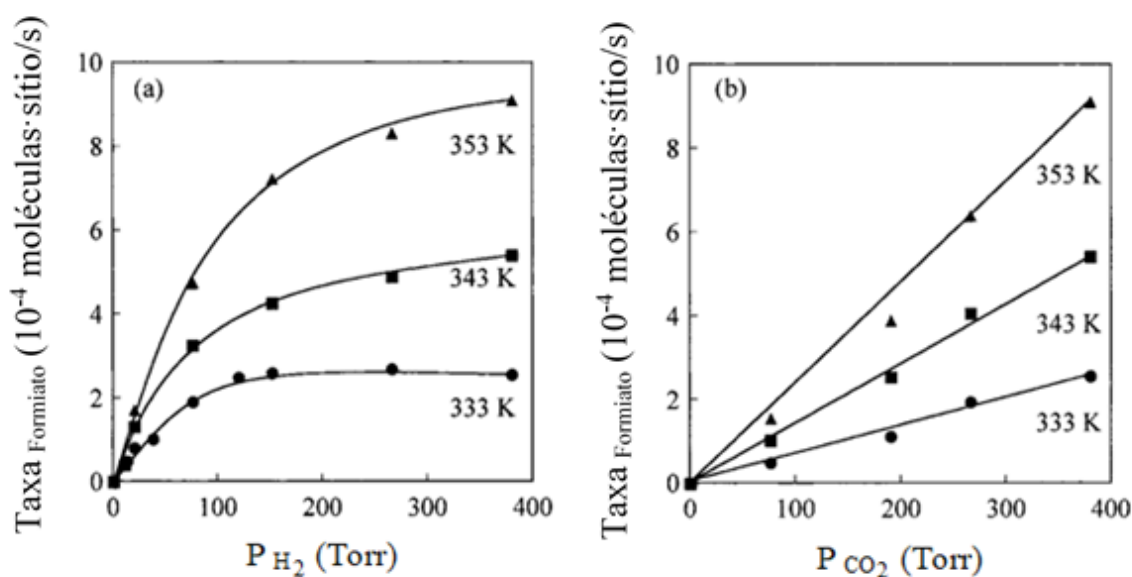
**Fonte:** Adaptado de Yang *et al* (2010)

Na Figura 8 pode-se observar que quando o CO<sub>2</sub> se adsorve à superfície na configuração ponte, a primeira hidrogenação ocorre favoravelmente no átomo de oxigênio não adsorvido levando à formação da carboxila. De acordo com os resultados apresentados, essa etapa é endotérmica e ocorre com uma variação de energia de 0.14 eV. Por outro lado, a formação do formiato é um processo exotérmico e libera um total de energia de 1,05 eV. Com base nos dados apresentados os autores afirmam que o principal intermediário da síntese do metanol sobre as nanopartículas de cobre é o HCOO\* já que a hidrogenação do CO<sub>2</sub> a formiato é favorecida em detrimento à formação da carboxila. Esse arranjo do formiato, à primeira vista não concorda com a interação esperada entre o CO<sub>2</sub> e as superfícies metálicas, já que tanto os

oxigênios do  $\text{CO}_2$  como os sítios localizados em degraus, por exemplo, são regiões densas em elétrons e deveriam apresentar um comportamento de repulsão e não de atração entre si. Com o objetivo de entender e suportar esse fenômeno alguns resultados correlacionados, em especial para a superfícies de cobre, serão apresentados e discutidos adiante.

Nakano *et al* (2001) estudou a cinética da síntese do formiato sobre Cu(111). Os autores analisaram, através da técnica de espectroscopia de reflexão-absorção no infravermelho, a formação inicial do formiato sobre a superfície metálica em dois sistemas. No primeiro, a pressão de  $\text{CO}_2$  permaneceu constante no valor de 380 Torr ao longo de todo o processo, enquanto que a pressão de  $\text{H}_2$  assumiu valores no intervalo de 10-380 Torr. No segundo sistema, a pressão de  $\text{H}_2$  permaneceu constante no valor de 380 Torr e a pressão de  $\text{CO}_2$  variou entre 10-380 Torr. Os resultados obtidos encontram-se nos gráficos da Figura 9.

**Figura 9** - Dependência da taxa de formação do formiato em função da pressão de (a)  $\text{H}_2$ , mantendo-se constante a pressão de  $\text{CO}_2 = 380$  Torr e (b)  $\text{CO}_2$ , mantendo-se constante a pressão de  $\text{H}_2 = 380$  Torr.



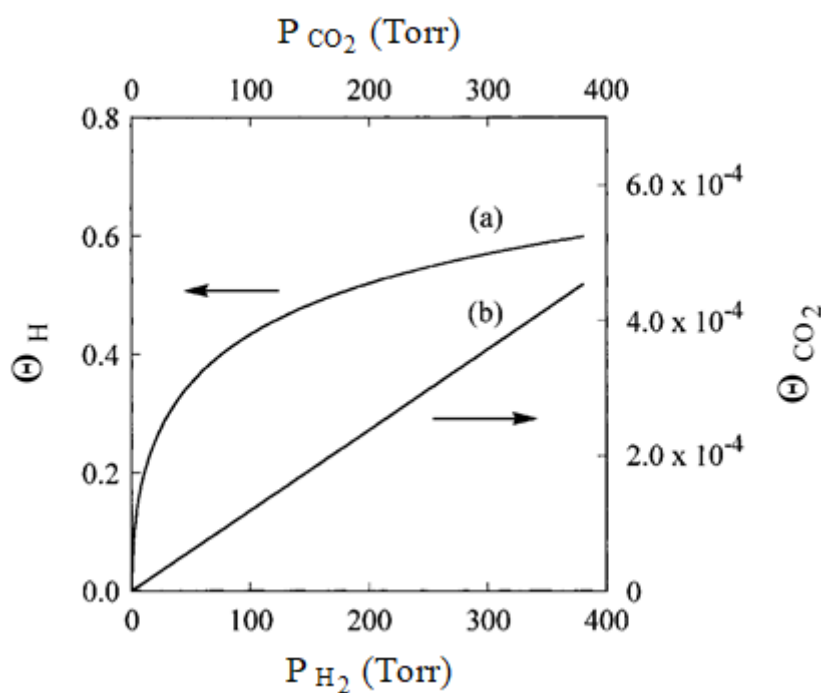
Fonte: Adaptado de Nakano *et al* (2001)

De acordo com os resultados apresentados observa-se que o aumento da concentração de  $\text{H}_2$  na alimentação para as temperaturas de 333 K, 343 K e 353K conduziu a superfície a um estado de saturação em relação à formação de formiato. A concentração de formiato sobre Cu(111) aumentou com o aumento da temperatura e em cada uma das temperaturas investigadas ela tendeu a estabilizar sob pressões de  $\text{H}_2$  superiores a 200 Torr. Esse

comportamento, entretanto, não foi observado para o segundo sistema, em que, de acordo com os dados apresentados, a síntese inicial do formiato na superfície mostrou-se linearmente dependente da pressão de CO<sub>2</sub> na alimentação. Inicialmente, esse resultado indica que a adsorção e dissociação do H<sub>2</sub> sobre a superfície de Cu(111) promove a cobertura de sítios ativos, que reduzem a interação do hidrogênio gasoso com a superfície, por outro lado, a adsorção de CO<sub>2</sub> aparentemente não é prejudicada.

A fim de investigar o fenômeno supracitado, os pesquisadores estimaram as concentrações de equilíbrio dos adsorbatos H\* e CO<sub>2</sub>\* sobre Cu(111) na temperatura de 343 K. As curvas obtidas para cada uma das espécies estão apresentadas na Figura 10.

**Figura 10** - Cobertura de equilíbrio para (a) H<sub>2</sub> e (b) CO<sub>2</sub> na temperatura de 343 K.



Fonte: Adaptado de Nakano *et al* (2001)

As curvas de equilíbrio apresentadas relacionam a pressão dos sistemas analisados ao grau de cobertura da superfície ( $\theta$ ). Por definição, o grau de cobertura da superfície é dado pela Equação 1:

$$\theta = \frac{V}{V_{\infty}} \quad \text{[Equação 1]}$$

em que,  $V$  é o volume da espécie adsorvida à superfície e  $V_{\infty}$  é o volume correspondente à cobertura total da superfície por uma monocamada completa do referido adsorbato. Em ambos os casos, os volumes utilizados na definição do grau de cobertura são aqueles do gás livre e não o volume que a espécie efetivamente ocupa quando adsorvida.

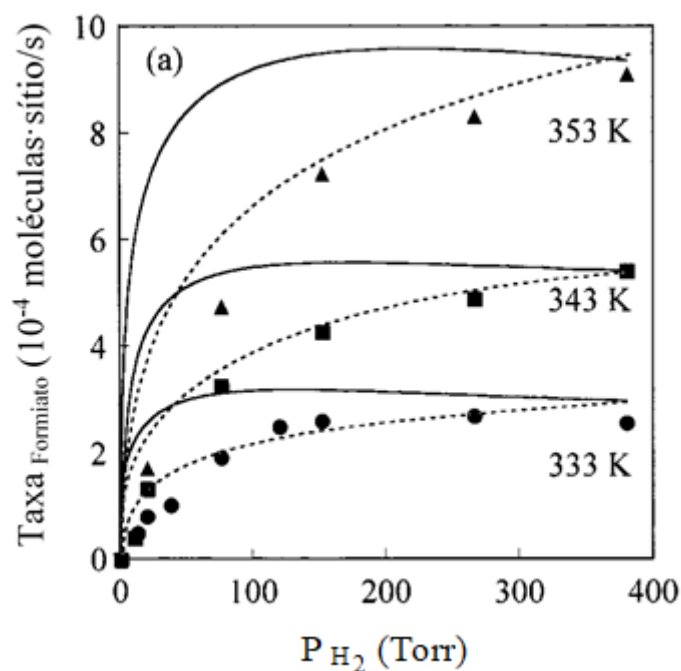
As curvas mostradas na Figura 10 (a) representam a cobertura de equilíbrio da espécie  $H^*$  na superfície. Esse equilíbrio é oriundo da reação:  $\frac{1}{2} H_{2(g)} + * \rightleftharpoons H^*$ . De modo semelhante, as curvas apresentadas na Figura 10 (b) representam a cobertura de equilíbrio do  $CO_2^*$ , equilíbrio que pode ser representado pela reação:  $CO_{2(g)} + * \rightleftharpoons CO_2^*$ . Analisando-se as curvas apresentadas na Figura 10 é possível observar que na pressão de 200 Torr, o grau de cobertura para o  $H^*$  é de 0,52, enquanto que para a pressão de 380 Torr, o grau de cobertura para o  $CO_2$  é da ordem de grandeza de  $4 \cdot 10^{-4}$ . Os resultados apresentados confirmam que a adsorção e dissociação do  $H_2$  sobre a superfície Cu(111) é muito mais significativa do que a adsorção do  $CO_2$ . Entretanto, a adsorção do  $CO_2$  e, conseqüentemente, a síntese do formiato, parece não ser limitada pela alta cobertura de  $H^*$  na superfície, ou seja, a saturação dos sítios responsáveis pela estabilização do hidrogênio dissociado não reduz a adsorção das moléculas de  $CO_2$ . Com o objetivo de compreender o mecanismo da hidrogenação do  $CO_2$  sobre Cu(111) nas condições estudadas, os autores compararam os dados experimentais da síntese do formiato a partir da hidrogenação do  $CO_2$  com dois modelos teóricos: o mecanismo de Langmuir-Hinshelwood (mecanismo de LH) e o mecanismo de Eley-Rideal (mecanismo de ER).

O mecanismo de Langmuir-Hinshelwood considera que a reação catalisada por um sólido em um sistema gasoso ocorre entre as espécies adsorvidas na superfície do sólido. Esse mecanismo pode ser classificado como mecanismo de sítio simples e mecanismo de sítio duplo. O mecanismo de sítio simples supõe que somente o sítio em que o reagente foi adsorvido participa da reação, enquanto que no mecanismo de sítio duplo considera-se que o reagente interage com outro sítio ou com outra espécie adsorvida para formar o produto de interesse. De acordo com os pressupostos do modelo de LH (CORTINOVIS, 2012), o mecanismo de formação do formiato através da reação de hidrogenação do  $CO_2$  pode ser representado a partir das seguintes reações elementares:



Observando-se as reações elementares propostas pode-se classificar o mecanismo de LH proposto como um mecanismo de sítio duplo, já que na etapa 3 duas espécies adsorvidas ( $H^*$  e  $CO_2^*$ ) interagem entre si. A comparação entre os dados experimentais e os resultados obtidos a partir do modelo de LH encontram-se dispostos na Figura 11.

**Figura 11** - Dependência da taxa de formação do formiato em função da pressão de  $H_2$  mantendo-se constante a pressão de  $CO_2 = 380$  Torr. ●, ■ e ▲ representam os dados experimentais; as linhas sólidas representam o modelo do mecanismo L-H; as linhas tracejadas representam o modelo do mecanismo E-R.



Fonte: Adaptado de Nakano *et al* (2001)

A Figura 11 mostra que os resultados obtidos pelo modelo de LH (curvas sólidas) não se ajustam aos dados coletados experimentalmente para o  $H_2$ , indicando que a formação do formiato, do ponto de vista do  $H_2$ , provavelmente não ocorre via mecanismo de Langmuir-Hinshelwood.

O segundo mecanismo proposto, o modelo de Eley-Rideal, postula que a reação ocorre a partir da interação entre uma espécie adsorvida à superfície do catalisador e uma segunda espécie não adsorvida (CORTINOVIS, 2012). Seguindo os pressupostos do modelo teórico, os autores propuseram as seguintes etapas elementares para a formação do formiato:



Analisando-se os resultados obtidos a partir da resolução do modelo de ER (linhas pontilhadas da Figura 11), pode-se inferir que os dados experimentais concordam com a curva teórica do mecanismo de Eley-Rideal, ou seja, em concordância com os resultados relatados por Yang *et al* (2010), apresentados na Figura 8, a adsorção direta do CO<sub>2</sub> à superfície Cu(111) é muito fraca e a interação do CO<sub>2</sub> gasoso com o catalisador provavelmente ocorre por meio da interação do dióxido de carbono com um átomo de hidrogênio previamente adsorvido à superfície (NAKANO *et al*, 2001; YANG *et al.*, 2010)

As análises e resultados apresentados levantam-se como evidências da interação do CO<sub>2</sub> gasoso com as espécies H\* adsorvidas. Entretanto, os aspectos físico-químicos relacionados a essas interações ainda não estão aqui elucidados, os próximos estudos que serão citados podem trazer luz à essa discussão.

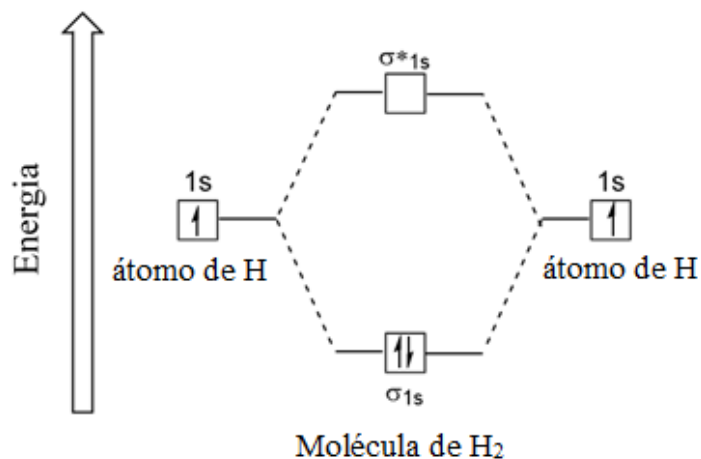
Sakaki e Ohkubo (1989), conduziram um estudo teórico em que se investigou a interação, a geometria, os tipos de ligação e a distribuição eletrônica de espécies formadas a partir da interação do CO<sub>2</sub> com complexos de Cu. Os autores estudaram a inserção do CO<sub>2</sub> em complexos do tipo CuH(PH<sub>3</sub>)<sub>n</sub> e encontraram que ligantes doadores de elétrons são capazes de aumentar a energia dos orbitais d do cobre. Uma das principais consequências deste aumento de energia é a ampliação da capacidade de interação e transferência de elétrons do átomo metálico para moléculas como o H<sub>2</sub> (REGUERA *et al*, 2008). Esse fenômeno é amplamente estudado pela química de coordenação e, a fim de compreender esse processo, alguns pontos essenciais, como aspectos relacionados à Teoria dos Orbitais Moleculares, serão desenvolvidos adiante.

De acordo com a Teoria dos Orbitais Moleculares (TOM), a interação entre dois orbitais atômicos leva à formação de dois orbitais moleculares: um orbital ligante e um orbital antiligante. O orbital ligante é formado quando as funções de onda dos orbitais atômicos apresentam uma interferência construtiva. Esse orbital estabiliza as ligações moleculares, reduzindo a energia total do conjunto atômico. Por outro lado, o orbital antiligante se forma devido às interferências destrutivas das funções de onda dos orbitais atômicos. Esse orbital é mais energético do que o orbital ligante e contribui para a desestabilização das ligações moleculares (KUBAS, 2007b).

Tendo como base a Teoria dos Orbitais Moleculares, a Figura 12 representa a formação dos orbitais moleculares da espécie H<sub>2</sub>. De acordo com o esquema pode-se observar que a

molécula de  $H_2$  possui um orbital sigma ligante ( $\sigma$ ) completo e um orbital sigma antiligante ( $\sigma^*$ ) vazio. Serão esses orbitais que irão interagir com os orbitais do átomo de metal rico em elétrons.

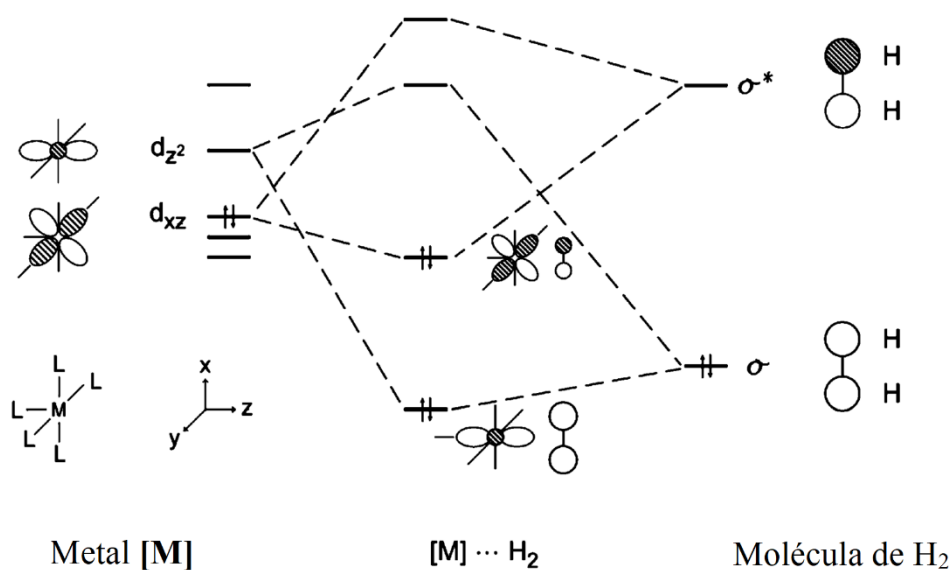
**Figura 12** - Representação dos orbitais moleculares do hidrogênio molecular ( $H_2$ ).



**Fonte:** Adaptado de Ball e Key (2014)

A interação da molécula de hidrogênio com um átomo metálico ligado a ligantes doadores de elétrons se dá como ilustrado no esquema da Figura 13.

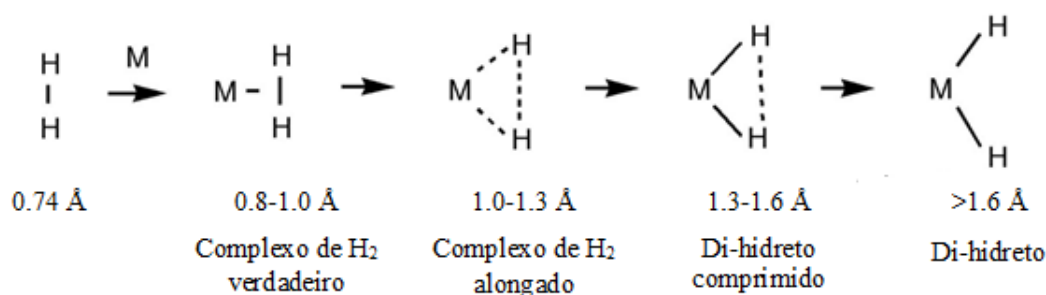
**Figura 13** - Modelo de interação entre o complexo metálico  $M(L)_5$  e a molécula de  $H_2$  baseado na Teoria dos Orbitais Moleculares.



**Fonte:** Adaptado de Kubas (2007a)

O esquema apresentado por Kubas (2007a) ilustra um modelo de interação entre o complexo  $M(L)_5$ , em que M é um metal de transição e L são ligantes doadores de elétrons, e a molécula de  $H_2$ . Como já discutido anteriormente, a formação de complexos metálicos com ligantes doadores de elétrons aumenta a energia de dois orbitais atômicos do M, o orbital  $d_{z^2}$  e o orbital  $d_{xz}$  (ambos representados na Figura 13). Na ilustração, os orbitais ligantes estão representados pela cor branca e os orbitais antiligantes estão representados com listras pretas e brancas. Como apresentado, a molécula de  $H_2$  possui dois orbitais moleculares  $\sigma$ , de acordo com a Figura 13, quando o  $H_2$  se aproxima do átomo metálico tanto o seu orbital ligante como o seu orbital antiligante, ambos com simetria  $\sigma$ , interagem com os orbitais do metal. O orbital ligante do  $H_2$  interage com o orbital ligante vazio  $d_{z^2}$  levando à formação de um orbital molecular ligante que receberá os elétrons do orbital  $\sigma$  do  $H_2$ . O orbital antiligante do  $H_2$  interage com a região antiligante do orbital  $d_{xz}$  do metal, levando à formação de um orbital molecular antiligante. O orbital molecular antiligante é formado a partir da transferência de dois elétrons inicialmente localizados no orbital atômico antiligante do metal. Essa transferência recebe o nome de retro doação de elétrons. Como pode-se observar, a formação de ambos os orbitais moleculares reduz a energia inicial dos quatro orbitais envolvidos na análise, indicando que o complexo  $M-H_2$  formado é mais estável do que seus estados iniciais. Entretanto, como já abordado, a TOM prevê que orbitais moleculares antiligantes preenchidos desestabilizam as ligações moleculares e, nesse ponto em especial, o preenchimento do orbital molecular antiligante desestabiliza a ligação H-H. Essa interação enfraquece a ligação  $\sigma$  entre os átomos de hidrogênio, sendo responsável pelo alongamento e posterior rompimento da ligação, levando à formação de um complexo diidreto (KUBAS, 2007a; KUBAS, 2007b). A formação do complexo diidreto é ilustrada na Figura 14.

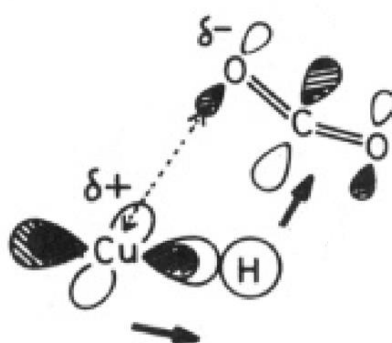
**Figura 14** - Formação do complexo diidreto após interação com o metal de transição.



Fonte: Adaptado de Kubas (2007b)

Ao encontro dos resultados discutidos, Sakaki e Ohkubo (1989) evidenciaram que nos complexos  $\text{CuH}(\text{PH}_3)_n$ , o hidrogênio está ligado ao Cu na forma de hidreto, ou seja, apresenta carga parcial negativa ( $\text{H}^{\delta-}$ ), enquanto que o cobre apresenta uma carga parcial positiva ( $\text{Cu}^{\delta+}$ ). De acordo com os autores, a presença de regiões com diferentes densidades eletrônicas tanto no complexo como na molécula de  $\text{CO}_2$  possibilitam a interação e posterior inserção do dióxido de carbono no complexo. As interações propostas encontram-se ilustradas e indicadas com detalhe na Figura 15.

**Figura 15** - Esquema representativo das interações entre o complexo de cobre e o  $\text{CO}_2$ .

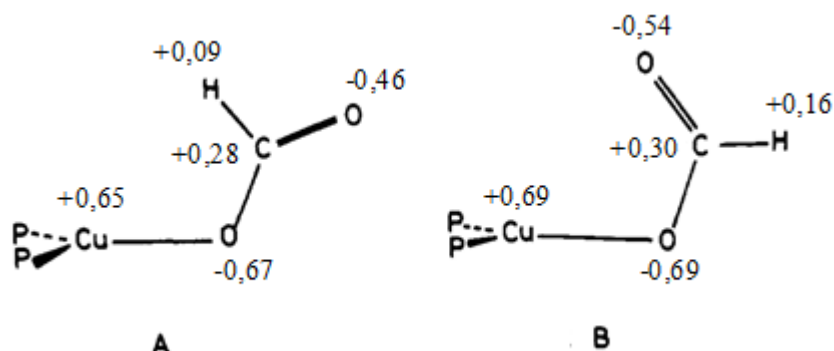


**Fonte:** Adaptado de Sakaki e Ohkubo (1989)

A adsorção do  $\text{CO}_2$  no sítio ativo de cobre ocorre devido à ação de duas interações. Como ilustrado na Figura 15, na primeira interação, o hidreto é atacado pelo carbono da molécula de  $\text{CO}_2$ . Esta aproximação ocorre devido à diferença na densidade de elétrons nessas regiões. Esta interação conduz à transferência de elétrons do hidreto, região rica em elétrons, para o carbono, região deficiente em elétrons levando à formação de uma ligação C-H. A segunda interação é essencialmente semelhante à primeira e ocorre entre o  $\text{Cu}^{\delta+}$  e um átomo de oxigênio do  $\text{CO}_2$ . Esta interação leva à transferência de elétrons do oxigênio, que apresenta uma carga parcialmente negativa, para o cobre, levando à formação de uma ligação Cu-O.

De acordo com o processo descrito podemos inferir que, neste sistema, o  $\text{CO}_2$  se liga ao cobre de modo a formar a espécie formiato, ligada ao sítio metálico pelo átomo de oxigênio. A Figura 16 mostra duas possíveis conformações para o formiato formado no complexo estudado.

**Figura 16** - Cargas parciais de cada um dos átomos da espécie formiato formada a partir da adsorção do CO<sub>2</sub> ao complexo Cu(PH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

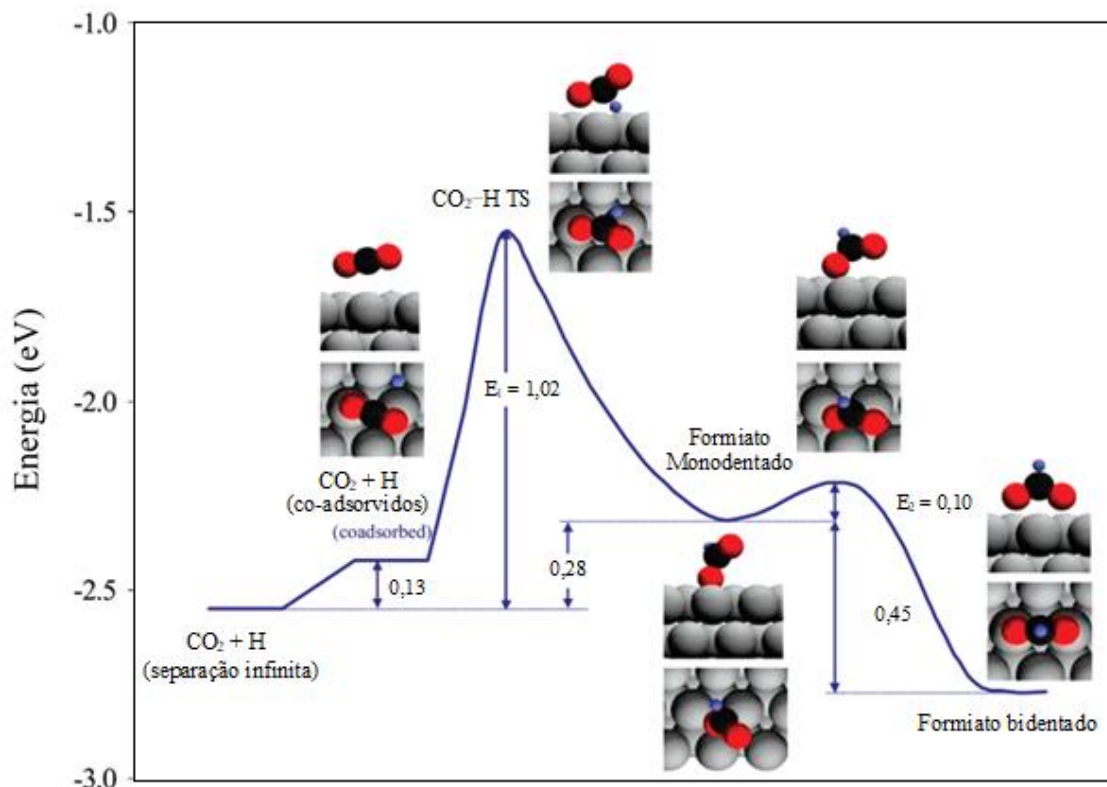


**Fonte:** Adaptado de Sakaki e Ohkubo (1989)

Segundo Sakaki e Ohkubo (1989) a conformação mais estável é a estrutura B. De acordo com os autores a interação eletrostática entre os átomos possui um papel fundamental na estabilização do formiato. Nesse sentido, os efeitos de repulsão são reduzidos quando o oxigênio parcialmente negativo está mais próximo ao cobre parcialmente positivo.

Mei, Xu e Henkelman (2008) investigaram, empregando-se o método teórico DFT *calculations*, os mecanismos de formação e difusão do formiato sobre a superfície Cu(111). Os resultados obtidos pelos autores indicam que a interação do CO<sub>2</sub> com a espécie H\* por meio do mecanismo de Eley-Rideal leva à formação da espécie formiato monodentado ilustrada na Figura 16 (A). A espécie formiato monodentado, entretanto, é instável e, com uma energia de ativação de 0,10 eV (GOKHALE, DUMESIC e MAVRIKAKIS, 2008), forma uma segunda ligação entre o átomo de oxigênio não ligado e um sítio de cobre da superfície. Esse processo e as energias envolvidas encontram-se descritas no diagrama apresentado na Figura 17.

**Figura 17** - Perfil energético da formação do formiato bidentado a partir do mecanismo E-R sobre Cu(111).



Fonte: Gokhale, Dumesic e Mavrikakis (2008)

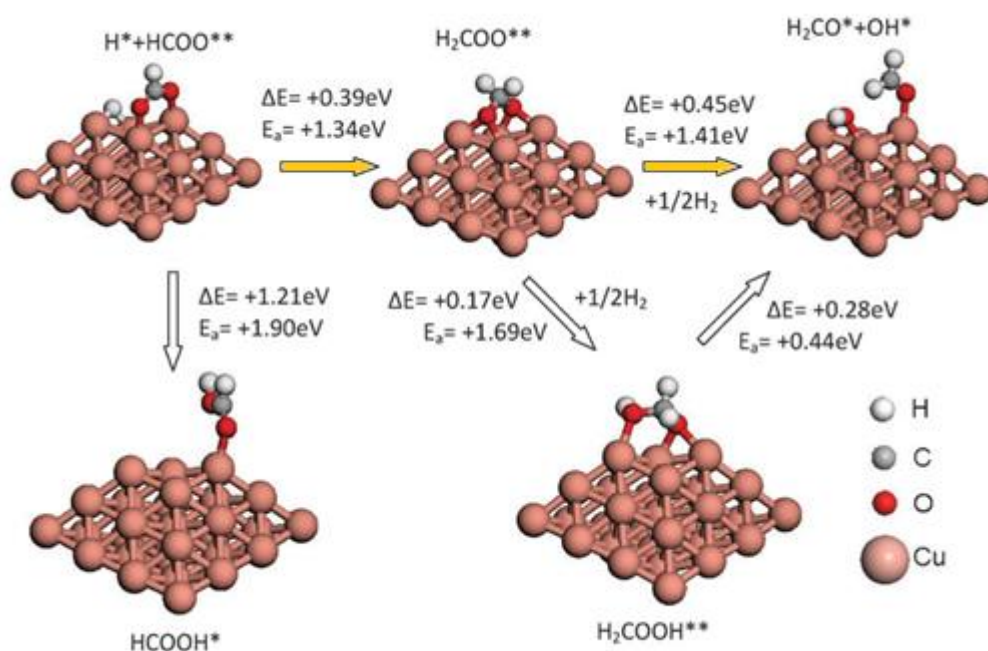
Os resultados encontrados por Sakaki e Ohkubo (1989), Mei, Xu e Henkelman (2008) e Gokhale, Dumesic e Mavrikakis (2008) suportam e confirmam que o  $\text{CO}_2$  é capaz de interagir e se ligar na configuração bidentada a sítios metálicos (YANG *et al*, 2010; NIE *et al*, 2018), solidificando que a interação do  $\text{CO}_2$  com superfícies catalíticas à base de cobre ocorre devido a existência de interações eletrostáticas entre regiões ricas e regiões deficientes em elétrons, ou seja, podem ser analisadas à luz da teoria ácido-base de Lewis.

Dessa forma, de acordo com os resultados apresentados, podemos inferir que os sítios responsáveis pela adsorção e dissociação do  $\text{H}_2$  são sítios que apresentam uma alta densidade eletrônica, ou seja, são sítios alcalinos. Por outro lado, como esperado, os sítios responsáveis pela adsorção do  $\text{CO}_2$  bidentado são regiões deficientes em elétrons e, para a superfície Cu(111) (NAKANO *et al*, 2001) e para a nanopartícula  $\text{Cu}_{29}$  (YANG *et al*, 2010), ambas as interações ocorrem em átomos do topo da partícula. Desse modo, destaca-se que o estudo das características ácido-base de superfícies catalíticas pode ser essencial no entendimento dos mecanismos de adsorção dos reagentes e da hidrogenação do  $\text{CO}_2$  a metanol.

### 3.2.1.1 Hidrogenação do formiato ( $\text{HCOO}^*$ ) a metanol sobre catalisadores à base de cobre

Tendo em vista a formação preferencial do formiato sobre a partícula  $\text{Cu}_{29}$ , Yang *et al* (2010) analisaram a energia envolvida e os possíveis intermediários da segunda hidrogenação do  $\text{CO}_2$ . Os resultados obtidos podem ser consultados no esquema apresentado na Figura 18.

**Figura 18** - Possíveis rotas reacionais para a primeira e segunda hidrogenação do formiato em partículas de Cu.



Fonte: Adaptado de Yang *et al* (2010)

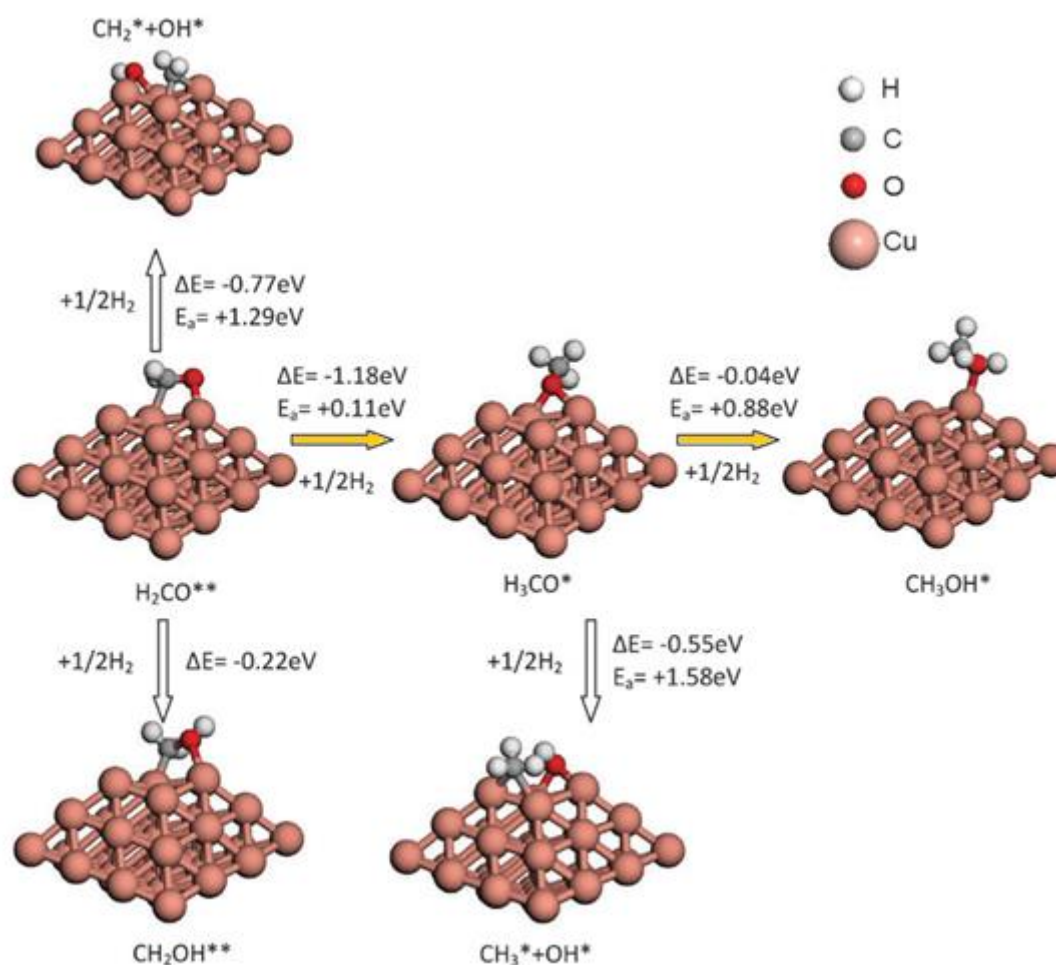
De acordo com o esquema da Figura 18, se o hidrogênio adsorvido à superfície atacar o átomo de carbono do formiato haverá a formação da espécie  $\text{H}_2\text{COO}^*$ . Este processo é endotérmico e ocorre com a absorção de 0,39 eV. A energia de ativação correspondente é de 1,34 eV. Por outro lado, se um dos oxigênios do formiato for hidrogenado ocorrerá a formação do adsorbato  $\text{HCOOH}^*$ . Este processo é endotérmico e envolve a absorção de 1,21 eV e uma energia de ativação de 1,90 eV. Analisando os valores de energia fornecidos nota-se que a hidrogenação do carbono do  $\text{HCOO}^*$  é mais favorável se comparada à hidrogenação do oxigênio, já que tanto a diferença de energia entre produtos e reagentes quanto a energia de ativação são menores na formação do  $\text{H}_2\text{COO}^*$ . Nie *et al* (2018) e Sun *et al* (2019) também investigaram a energia envolvida na primeira hidrogenação do formiato para os catalisadores de  $\text{CuPd}(111)$  e  $\text{Cu}(211)$ , respectivamente, e concluíram que o intermediário preferencial da

hidrogenação do  $\text{HCOO}^*$  nessas superfícies é o  $\text{HCOOH}^*$  em detrimento do  $\text{H}_2\text{COO}^*$ .

A terceira hidrogenação ocorre no átomo de oxigênio, levando à formação da espécie  $\text{H}_2\text{COOH}$ , que se dissocia rapidamente em  $\text{H}_2\text{CO}^* + \text{OH}^*$ . Destaca-se que a formação da espécie  $\text{H}_3\text{COO}^*$  não é geometricamente possível sobre a superfície analisada. É interessante observar que ao final do último processo descrito, o intermediário  $\text{H}_2\text{CO}^*$  está adsorvido à superfície pelo átomo de oxigênio. Entretanto, a continuidade do mecanismo descrito se dá com a formação de uma ligação extra entre o átomo de carbono do  $\text{H}_2\text{CO}^*$  e a superfície (vide Figura 19), a energia liberada com a formação dessa ligação é de 0.11 eV e confere uma maior força de ligação entre o  $\text{H}_2\text{CO}^*$  e a nanopartícula.

A formação e a configuração da espécie  $\text{H}_2\text{COOH}$  também foi investigada por Grabow e Mavrikakis (2011) sobre  $\text{Cu}(111)$ , empregando-se o método DFT *calculations*. Os autores analisaram a viabilidade da formação do metóxi a partir da reação  $\text{H}_2\text{COO}^* + \text{H}^* \rightarrow \text{H}_3\text{CO}^* + \text{O}^*$ . Nessa etapa hipotética, a formação de uma ligação C-H deveria ocorrer simultaneamente ao rompimento da ligação C-O(H). Os resultados encontrados, entretanto, indicam que o rompimento da ligação C-O seria mais favorável e ocorreria antes da hidrogenação do carbono. Em acordo com os resultados apresentados por Yang et al (2010) (YANG, EVANS, *et al.*, 2010), Grabow e Mavrikakis (2011) concluem que a hidrogenação do  $\text{H}_2\text{COO}^*$  leva à formação da espécie  $\text{H}_2\text{COOH}^*$  que é rapidamente decomposta em  $\text{H}_2\text{CO}^*$  e  $\text{OH}^*$ . Os próximos passos envolvidos no mecanismo da síntese de metanol sobre  $\text{Cu}_{29}$  encontram-se detalhados na Figura 19.

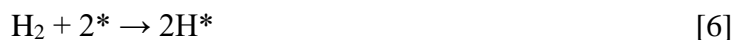
**Figura 19** - Possíveis caminhos reacionais para a terceira e quarta hidrogenação do formiato.



Fonte: Adaptado de Yang *et al* (2010)

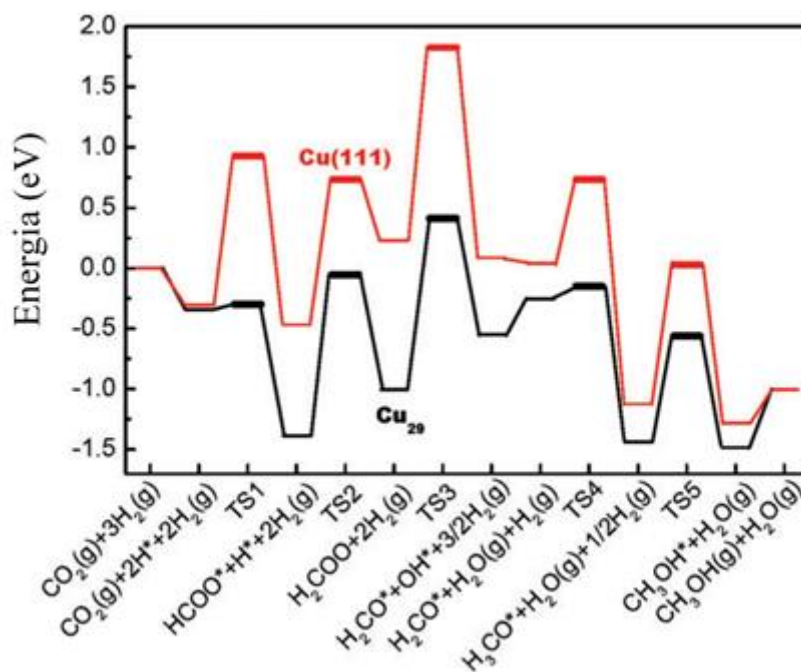
De acordo com os dados apresentados na Figura 19, a formação do metóxi ( $\text{CH}_3\text{O}^*$ ) é o processo mais energeticamente favorável tanto em termos de variação de energia como em termos de energia de ativação. Com a formação deste adsorbato, a ligação entre o carbono e a superfície é rompida e o metóxi interage com o cobre por meio de uma ligação entre a superfície e o átomo de oxigênio. Por fim, a hidrogenação do átomo de oxigênio que ocorre com a liberação de 0.04 eV e com um valor de energia de adsorção de 0.88 eV, leva à formação do  $\text{CH}_3\text{OH}^*$ .

Com base nos resultados apresentados, Yang *et al* (2010) propuseram que o mecanismo da síntese do metanol a partir da hidrogenação do  $\text{CO}_2$  sobre nanopartícula de cobre e Cu(111) ocorre via rota do formiato, de acordo com as etapas elementares descritas abaixo:



O perfil energético das etapas do mecanismo proposto sobre a superfície de Cu(111) e sobre a nanopartícula Cu<sub>29</sub> é apresentado na Figura 20.

**Figura 20** - Perfil energético da síntese de metanol via rota do formiato sobre Cu(111) - curva vermelha e Cu<sub>29</sub> - curva preta.



Fonte: Adaptado de Yang *et al* (2010)

Nota-se que a etapa limitante em ambos os catalisadores é a reação elementar de hidrogenação do H<sub>2</sub>COO\* segundo a reação: H<sub>2</sub>COO\* + H\* → H<sub>2</sub>CO\* + OH\*. Pelo diagrama apresentado verifica-se que a energia de ativação para a reação de hidrogenação do H<sub>2</sub>COO\* levando à formação do TS3 (complexo ativado) assume o valor calculado de (1,75-0,5) eV =

1,60 eV sobre Cu(111) e 1,41 eV sobre Cu<sub>29</sub>. Isso significa que uma energia de 1,60 eV sobre Cu(111) e de 1,41 eV sobre Cu<sub>29</sub> deve ser fornecida ao sistema para que ocorra a formação do complexo ativado TS3 e posteriormente das espécies H<sub>2</sub>CO\*+HO\*. Uma das maneiras de estimar a velocidade das reações é através da expressão de Arrhenius, em que a taxa  $\approx A \cdot e^{\frac{-\Delta E_a}{k.T}}$ . Assumindo o mesmo valor de fator pré-exponencial para ambos os catalisadores, nota-se que a reação sobre Cu<sub>29</sub> é 50 vezes mais rápida do que sobre Cu(111). Os reagentes, intermediários, estados de transição e produtos são mais estáveis nos sítios pouco coordenados do Cu<sub>29</sub>. De acordo com os resultados apresentados, a cinética lenta da reação de hidrogenação a metanol sobre Cu(111) está relacionada com a baixa estabilidade e alta barreira para a formação do H<sub>2</sub>COO\* e H<sub>2</sub>CO\*.

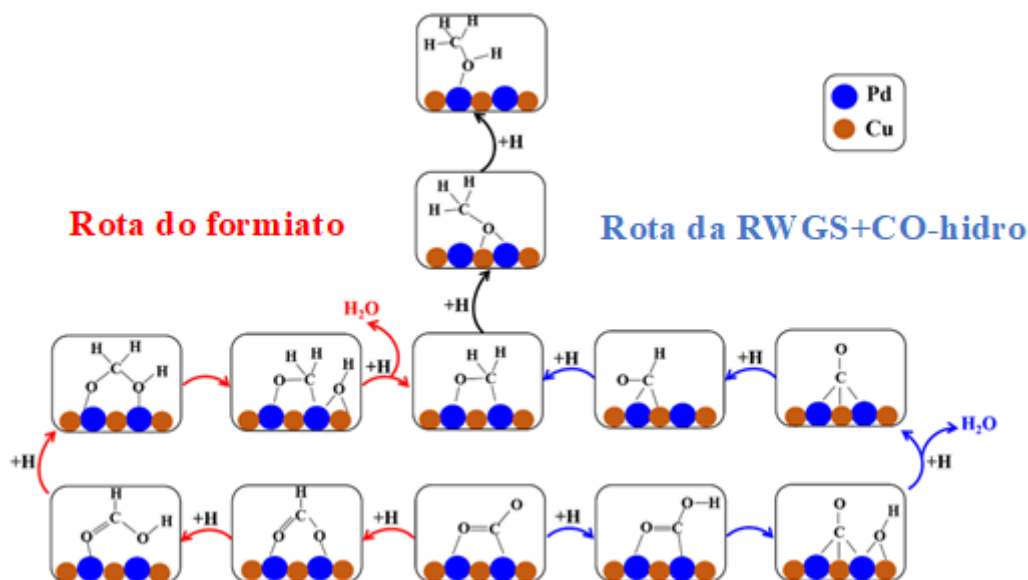
Embora dados obtidos em estudos teóricos indiquem que a hidrogenação do CO<sub>2</sub>\* levando à formação da carboxila é improvável sobre superfícies de cobre (YANG *et al*, 2010; SUN *et al*, 2019), o CO oriundo da decomposição da carboxila (COOH\* → CO + OH\*) é um dos principais produtos da síntese de metanol. Como será discutido nas próximas seções, a formação do CO não é o gargalo da síntese de metanol via RWGS+CO-hidro, o principal desafio no desenvolvimento dessa rota é a força de ligação entre o CO\* e a superfície. Em catalisadores de cobre puro, o CO\* formado é dessorvido antes de ser hidrogenado. Uma das estratégias que podem ser adotadas a fim de garantir o aumento da força de interação entre a superfície catalítica de cobre e o CO\* é a adição de dopantes. A influência de diferentes dopantes na síntese de metanol via rota do formiato e via rota RWGS+CO-hidro será apresentada e discutida nas próximas seções.

### 3.2.2 Mecanismo e Sítios Ativos Envolvidos na Rota da RWGS+CO-hidro

Como já discorrido, para superfícies de cobre puro, a primeira espécie carbonatada formada na superfície do catalisador interfere diretamente nas etapas de hidrogenação subsequentes. Nie *et al* (2018) investigaram a síntese de metanol sobre a superfície PdCu(111) e encontraram que a adsorção do CO<sub>2</sub> à essa superfície segue o mesmo mecanismo já descrito para cobre puro. Na superfície com paládio, o formiato também é formado a partir da interação do CO<sub>2</sub> gasoso com um hidrogênio adsorvido à superfície e a carboxila é formada na primeira hidrogenação do adsorbato CO<sub>2</sub>\*-ponte, ou seja, o desenvolvimento de uma ou outra rota está diretamente relacionado à formação do primeiro adsorbato carbonatado. A Figura 21 ilustra

explicitamente as etapas envolvidas em ambas as rotas quando o primeiro adsorbato carbonatado é o formiato ou o  $\text{CO}_2^*$ -ponte.

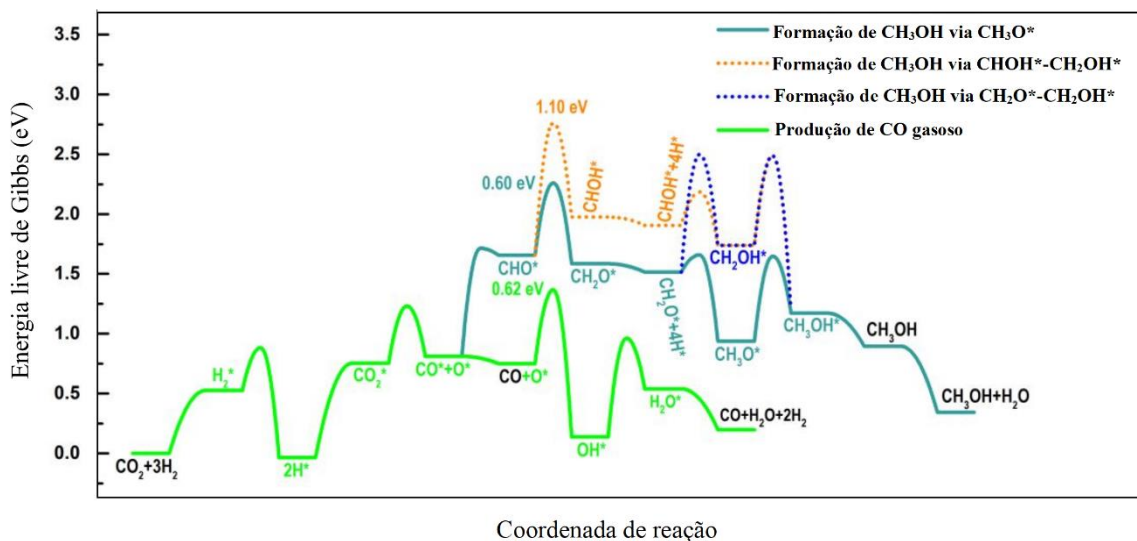
**Figura 21** - Etapas da rota do formiato e da rota da RWGS+CO-hidro sobre PdCu(111).



**Fonte:** Adaptado de Nie *et al* (2018)

Embora o intermediário formado na primeira hidrogenação do  $\text{CO}_2^*$ -ponte seja a carboxila, é amplamente aceito na literatura que o intermediário chave da síntese do metanol a partir da hidrogenação do  $\text{CO}_2$  via rota RWGS+CO-hidro é o  $\text{CO}^*$ . Em tese, o  $\text{CO}^*$  pode ser formado a partir da decomposição da carboxila (como ilustrado na Figura 21) ou por meio da dissociação direta do  $\text{CO}_2$  adsorvido, segundo a reação  $\text{CO}_2^* \rightarrow \text{CO}^* + \text{O}^*$ . Nessa direção, Sun *et al* (2019) estudaram o mecanismo da síntese de metanol pela rota da dissociação direta do  $\text{CO}_2$  sobre a superfície catalítica de Cu(211) e obtiveram o perfil de energia livre de Gibbs mostrado na Figura 22.

**Figura 22** - Perfis de energia livre de Gibbs da síntese de metanol por meio de diferentes rotas (T = 500 K)

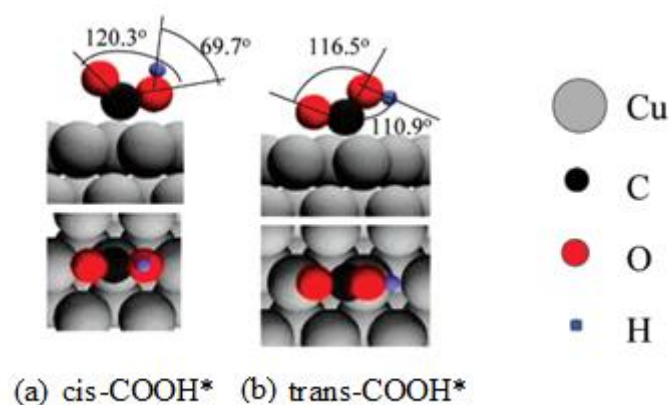


Fonte: Adaptado de Sun *et al* (2019)

A reação de dissociação direta do  $\text{CO}_2$  é representada na Figura 22 pelo perfil ilustrado na cor verde. Analisando-se esse perfil é possível identificar que o  $\text{CO}^*$  produzido a partir da quebra da molécula de  $\text{CO}_2$  não é hidrogenado. Esse resultado indica que o  $\text{CO}_2$  diretamente dissociado em  $\text{CO}^* + \text{O}^*$  tende a formar  $\text{CO}_{(g)}$  como produto e não  $\text{CH}_3\text{OH}$ . Todavia, nesse sentido, a literatura aponta que a interação entre o  $\text{CO}_2$  e as superfícies de catalisadores à base de cobre é muito fraca e a dissociação direta do  $\text{CO}_2$  é uma reação endotérmica com altos valores de energia de adsorção e ativação, tornando-a cineticamente improvável. Desta forma, a síntese de  $\text{CO}_{(g)}$  observada nos estudos catalíticos, em sua maior parte, é devida à decomposição da carboxila via reação RWGS (NIE *et al*, 2018).

Segundo Zhao *et al* (2011), a formação da carboxila ocorre favoravelmente via mecanismo LH, em que uma molécula  $\text{CO}_2$  adsorvida reage com um hidrogênio também adsorvido à superfície. Nesse mecanismo, a carboxila pode ser formada na superfície em duas configurações, na configuração *cis* ou na configuração *trans*, ambas encontram-se esquematizadas na Figura 23.

**Figura 23** - Intermediário carboxila adsorvido sobre Cu(111) nas configurações *cis* e *trans*.

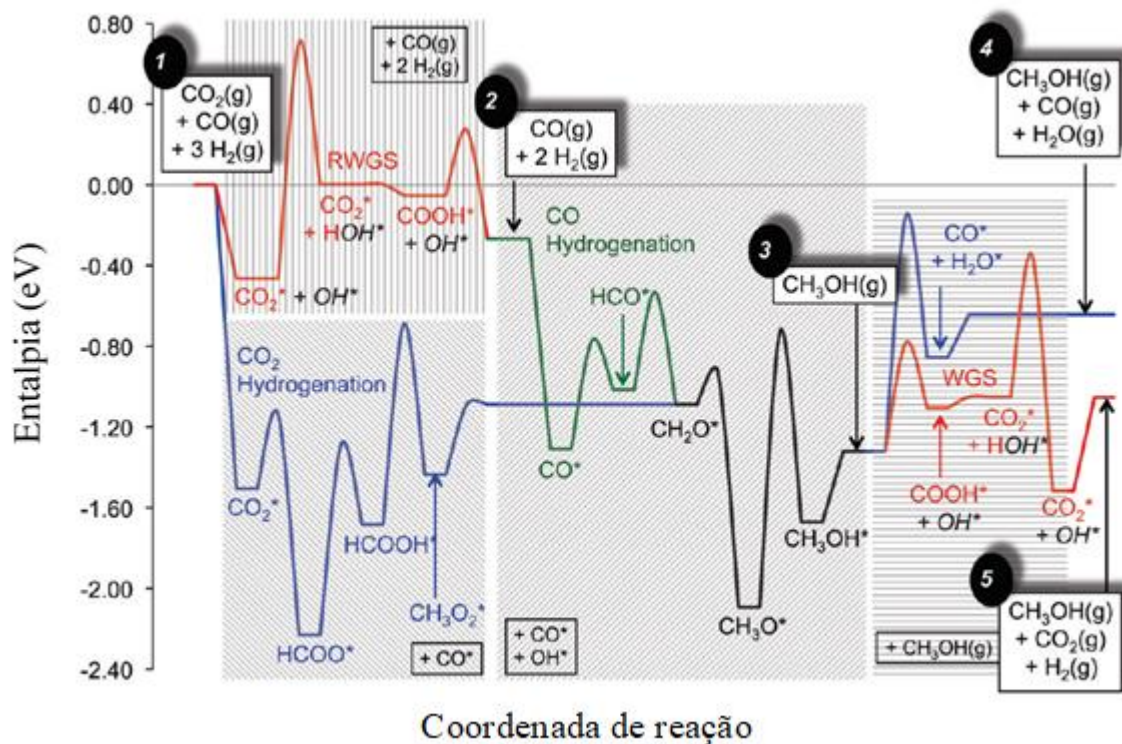


**Fonte:** Adaptado de Gokhale, Dumesic e Mavrikakis (2008)

Resultados teóricos obtidos por Zhao *et al* (2011) sobre Cu(111) e por Nie *et al* (2018) sobre PdCu(111) indicam que a carboxila adsorvida é igualmente estável na configuração *cis* e na configuração *trans*. Entretanto, como o hidrogênio ativo H\* vem da superfície metálica, a estrutura preferencialmente formada quando o H\* ataca o átomo de oxigênio do CO<sub>2</sub>\* é a *trans*-COOH\*.

Com o objetivo de simular precisamente a síntese industrial de metanol, Grabow e Mavrikakis (2011) desenvolveram um modelo cinético com dados coletados em sistemas alimentados por H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>/CO sob pressões de 15 e 50 atm e temperaturas de 483 e 547 K empregando-se Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> como catalisador. Os resultados obtidos para essa superfície indicam que a síntese de metanol sobre superfícies de cobre não puras se dá tanto pelo desenvolvimento do mecanismo via RWGS+CO-hidro quanto via rota do formiato. As entalpias de reação e as energias de ativação relacionadas à hidrogenação do CO<sub>2</sub>, hidrogenação do CO e à RWGS estão representadas no diagrama de potencial mostrado na Figura 24.

**Figura 24** - Perfil energético da síntese de metanol via hidrogenação do CO e CO<sub>2</sub> sobre Cu(111)



Fonte: Adaptado de Grabow e Mavrikakis (2011)

Analisando-se os perfis energéticos mostrados na Figura 24, é possível inferir que a hidrogenação do CO a metanol (etapa 2 → linha verde → linha preta → etapa 3) parece ser mais dominante do que a hidrogenação do CO<sub>2</sub> (etapa 1 → linha azul → linha preta → etapa 3). Três pontos principais que sustentam esse apontamento foram levantados por Grabow e Mavrikakis (2011): (i) a hidrogenação do CO é mais exotérmica do que a hidrogenação do CO<sub>2</sub><sup>1</sup>; (ii) a maior barreira energética da síntese é a hidrogenação do CH<sub>3</sub>O\* levando à formação do CH<sub>3</sub>OH\*, essa etapa é comum em ambas as rotas, ou seja, ela não favorece ou dificulta o desenvolvimento de nenhum dos mecanismos analisados; (iii) após a etapa 3, a barreira para a formação de CO\* + H<sub>2</sub>O\* (linha azul) é maior do que a barreira que

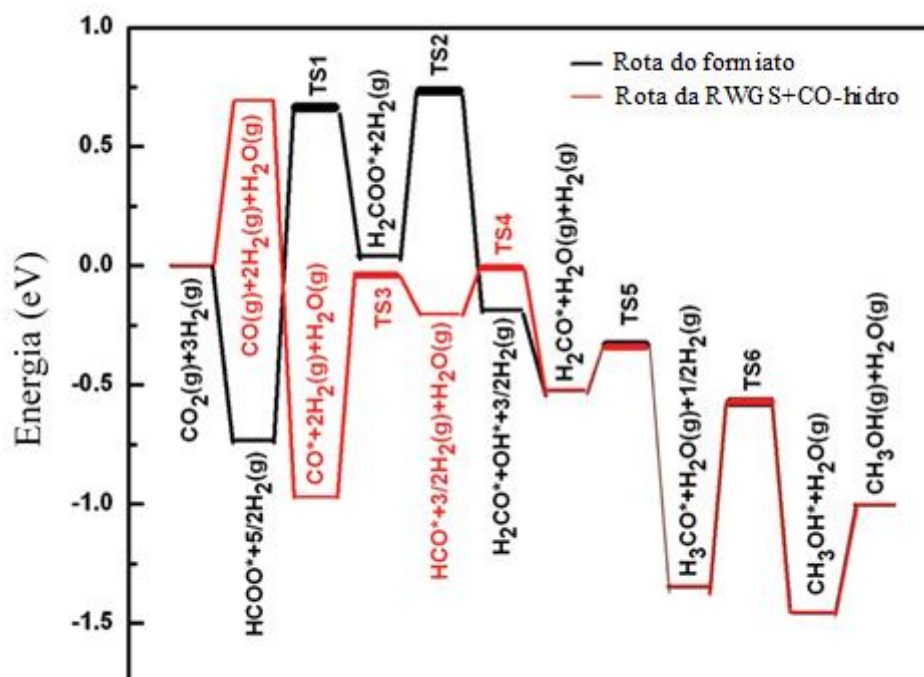
<sup>1</sup> Pode-se identificar no perfil energético que a entalpia inicial dos reagentes na etapa 2 é de aproximadamente -0,30 eV e a entalpia dos produtos na etapa 3 assume o valor aproximado de -1,20 eV. Desse modo, a entalpia da reação da hidrogenação do CO pode ser calculada da forma:  $[-1,20 - (-0,30)]$  eV. Portanto, de acordo com os dados apresentados, a entalpia da reação de hidrogenação do CO levando a metanol é de -0,90 eV. Analisando-se a energia envolvida na reação de hidrogenação do CO<sub>2</sub>, obtém-se do perfil energético apresentado que os valores de entalpia dos reagentes da etapa 1 e dos produtos da etapa 4 assumem valores próximos de 0,00 eV e -0,60 eV, respectivamente. Desse modo, a entalpia da reação de hidrogenação do CO<sub>2</sub> levando a metanol apresenta o valor calculado de  $[-0,60 - (0,00)]$  eV = -0,60 eV.

leva à formação de  $\text{COOH}^* + \text{OH}^*$  (linha vermelha). Por isso, após a formação do  $\text{CH}_3\text{OH}_{(g)}$  a reação segue favoravelmente a rota da WGS produzindo  $\text{CO}_2 + \text{H}_2$ . Entretanto, os resultados obtidos pelos autores apontam que apenas 1/3 de toda a síntese de metanol é oriunda da hidrogenação do  $\text{CO}^*$ . Grabow e Mavrikakis (2011) sugerem que o  $\text{CO}^*$  é mais eficientemente consumido na reação  $\text{CO}^* + 2\text{OH}^* \rightarrow \text{COOH}^* + \text{OH}^*$ , levando à formação posterior de  $\text{CO}_2^* + \text{H}_2\text{O}^*$ . Essa etapa facilita a formação da água, reduzindo a energia de ativação da rota do formiato (linha azul) após a etapa 3. Analisando-se os resultados apresentados por Grabow e Mavrikakis (2011) pode-se inferir que a dificuldade da produção do metanol via hidrogenação do  $\text{CO}^*$  em um sistema com alimentação exclusiva de  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2$  está relacionada a duas etapas: primeiro, à formação do  $\text{CO}^*$  a partir do  $\text{CO}_2$  seguindo a RWGS (etapa 1  $\rightarrow$  linha vermelha  $\rightarrow$  etapa 2) e, segundo, a efetiva hidrogenação do  $\text{CO}^*$  levando à formação da espécie  $\text{HCO}^*$  em detrimento do seu consumo pela WGS.

Nesse sentido, Yang, White e Liu (2012) analisaram a ocorrência de rotas preferenciais da síntese de metanol via hidrogenação do  $\text{CO}_2$  sobre superfícies de cobre com diferentes dopantes: Ni/Cu(111), Pd/Cu(111), Pt/Cu(111), Rh/Cu(111) e Au/Cu(111). Define-se como dopantes, átomos estranhos à estrutura cristalina capazes de alterar propriedades físico-químicas da mesma. Os autores estudaram e compararam a cinética da reação, formação e estabilização dos intermediários entre as diferentes superfícies. O estudo foi realizado empregando-se os métodos de simulação computacional. Os principais resultados obtidos para cada uma das ligas investigadas serão apresentados e discutidos adiante.

O diagrama de potencial de energia da síntese de metanol via rota do formiato e RWGS+CO-hydro sobre a liga Ni/Cu(111) encontra-se disposto na Figura 25.

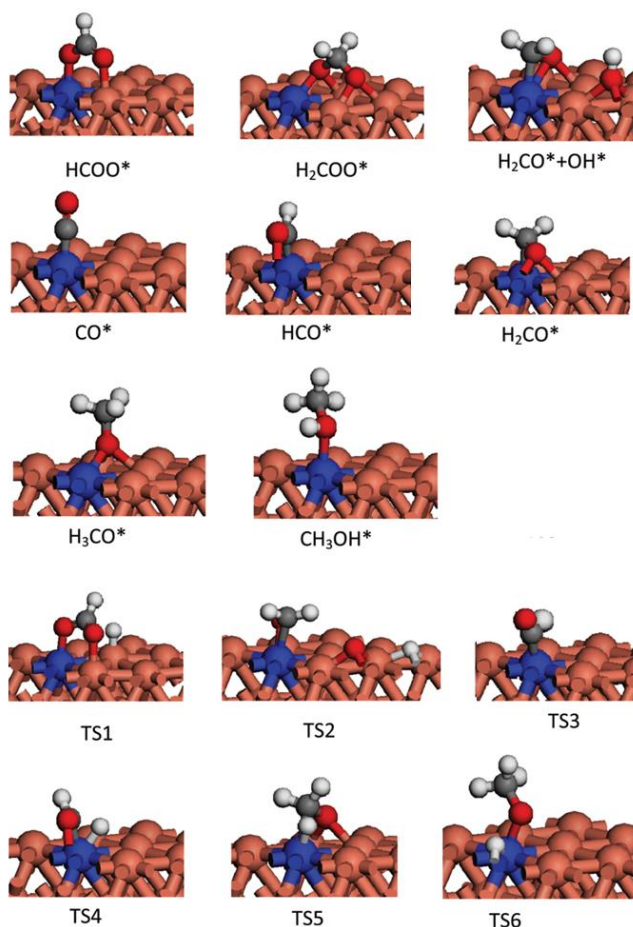
**Figura 25** - Diagrama do potencial de energia da síntese de metanol via rota do formiato e via rota da RWGS+CO-hidro sobre Ni/Cu(111)



Fonte: Adaptado de Yang, White e Liu (2012)

Pelo diagrama de potencial apresentado na Figura 25 é possível observar que após a formação do complexo ativado TS4, as rotas do formiato e da RWGS+CO-hidro passam a possuir as mesmas etapas elementares. Logo, pode-se inferir que a formação preferencial do metanol por uma ou outra rota está diretamente relacionada às etapas anteriores à formação do intermediário  $\text{H}_2\text{CO}^*$ . A geometria dos intermediários e dos complexos ativados (TS) indicados no diagrama da Figura 25 são apresentados na Figura 26.

**Figura 26** - Representação estrutural dos intermediários e complexos ativados envolvidos na síntese de metanol via rota da hidrogenação do CO sobre Ni/Cu(111).



**Fonte:** Adaptado de Yang, White e Liu (2012)

Das estruturas apresentadas na Figura 26 pode-se identificar que o níquel (esfera na cor azul) participa de todas as etapas analisadas e, de acordo com os autores, a presença desse dopante altera a energia envolvida na formação e estabilização tanto dos complexos ativados quanto dos intermediários. Por exemplo, na rota do formiato o  $\text{CO}_2$  se adsorve na configuração bidentada pelos oxigênios, um oxigênio se liga a um átomo de Cu e outro oxigênio se liga a um átomo de Ni. Sobre a superfície Ni/Cu(111), a energia de adsorção do formiato é 0,37 eV maior do que aquela calculada para o catalisador Cu(111), tornando-o mais estável na superfície de Ni/Cu(111). Essa diferença se dá unicamente devido à formação da ligação Ni-O. Espécies mais estáveis possuem menos tendência em transferir ou receber elétrons, ou seja, tendem a permanecer inertes. Por isso, uma consequência direta do aumento da estabilização do formiato sobre a superfície Ni/Cu(111) é o aumento da energia de ativação da sua primeira

hidrogenação ( $\text{HCOO}^* + \text{H}^* \rightarrow \text{H}_2\text{COO}^*$ ). De acordo com Yang, White e Liu (2012), a energia de ativação para a hidrogenação do formiato sobre Ni/Cu(111) é 0,30 eV maior se comparada a energia de ativação dessa etapa sobre Cu(111). Por outro lado, como mencionado anteriormente, a baixa estabilidade do  $\text{CO}^*$  e da espécie  $\text{HCO}^*$  sobre Cu(111) parece ser uma grande barreira no desenvolvimento do mecanismo da RWGS+CO-hidro sobre catalisadores de cobre puro. De acordo com o mecanismo proposto por Porosoff, Yan e Chen (2016) ilustrado na Figura 6, a primeira hidrogenação do  $\text{CO}^*$  pode ocorrer no carbono levando à formação da espécie  $\text{HCO}^*$  ou pode ocorrer no oxigênio levando à formação do adsorbato  $\text{COH}^*$ . Mavrikakis e Grabow (2011) investigaram os mecanismos da síntese de metanol por DFT *calculations* sobre Cu(111) e obtiveram que a energia de reação e a energia de ativação para a formação da espécie  $\text{COH}^*$  é de 1,15 eV e 2,26 eV, respectivamente, enquanto que para a espécie  $\text{HCO}^*$  esses mesmos parâmetros assumem os valores de 0,78 eV e 0,99 eV. Com base nos parâmetros termodinâmicos apresentados é possível inferir que a primeira hidrogenação do  $\text{CO}^*$  ocorre favoravelmente no carbono segundo a reação  $\text{CO}^* + \text{H}^* \rightarrow \text{HCO}^*$ . A espécie  $\text{HCO}^*$ , entretanto, é muito instável sobre superfícies de cobre puro e, com uma energia de ativação de 0,15 eV em Cu(111), rapidamente se dissocia em  $\text{CO}^*$  e  $\text{H}^*$  levando à formação de CO gasoso (ZHAO *et al*, 2011).

Yang, White e Liu (2012) encontraram que a presença do Ni como dopante na superfície Cu(111) é responsável pelo aumento da estabilização tanto do  $\text{CO}^*$  como da espécie  $\text{HCO}^*$  (ambas encontram-se estruturalmente representadas na Figura 26). De acordo com os autores, os resultados obtidos apontam que a energia de ligação entre o  $\text{CO}^*$  e a superfície Ni/Cu(111) é 0,94 eV maior quando comparada à da superfície Cu(111). A hidrogenação do  $\text{CO}^*$  levando à formação de  $\text{HCO}^*$  sobre a superfície dopada apresenta energia de reação de 0,77 eV e energia de ativação de 0,93 eV, em contra posição, a energia de ativação da reação de dessorção do  $\text{CO}^*$  é 1,66 eV, ou seja, sobre Ni/Cu(111) a hidrogenação do  $\text{CO}^*$  é favorecida frente a sua dessorção. Os resultados apresentados indicam que o níquel, através da ligação Ni-C é responsável pela estabilização dos adsorbatos  $\text{CO}^*$  e  $\text{HCO}^*$ , esse último é considerado um intermediário essencial na síntese de metanol via rota RWGS+CO-hidro (YANG *et al*, 2010).

Como brevemente discutido, a síntese do metanol via rota RWGS+CO-hidro é mais favorável sobre Ni/Cu(111) do que sobre Cu(111). Entretanto, investigações adicionais que serão exploradas adiante indicam que tanto a rota RWGS+CO-hidro quanto a rota do formiato são desenvolvidas simultaneamente sobre Ni/Cu(111). Esse fenômeno provavelmente ocorre devido à redução da barreira de ativação da segunda hidrogenação do formiato ( $\text{H}_2\text{COO}^* + \text{H}^* \rightarrow \text{H}_2\text{CO}^* + \text{OH}^*$ ) que assume um valor 0,91 eV inferior àquele apresentado em Cu(111)

(YANG, WHITE e LIU, 2012).

Para a superfície Pd/Cu(111), os resultados apresentados por Yang, White e Liu (2012) indicam que tanto o formiato quanto a espécie  $\text{H}_2\text{COO}^*$  se adsorvem à superfície Pd/Cu(111) por meio de ligações entre os oxigênios e os átomos de cobre presentes na superfície. A princípio esse resultado conflita com os dados obtidos por Nie *et al* (2018), já apresentados na Figura 21. Os estudos conduzidos por Nie *et al* (2018) apontam que sobre Pd/Cu(111) o formiato se adsorve favoravelmente pelos oxigênios nos sítios de paládio e não em sítios de cobre. Entretanto, embora ambas as superfícies apresentem a mesma organização cristalográfica, a concentração do dopante paládio é diferente. A proporção dos átomos de paládio e cobre na superfície analisada por Nie *et al* (2018) é de 1:1, enquanto que na superfície investigada por Yang, White e Liu (2012) apenas um átomo de cobre da superfície Cu(111) foi substituído por um átomo de paládio, de modo que a cobertura do dopante na superfície catalítica simulada é de 1/9 ML (ML é a unidade monocamada, 1/9 ML indica que para cada 1 átomo do dopante existem 9 átomos na superfície, ou seja, a proporção entre os átomos de paládio e cobre nesse sistema é de 1:8). Esses resultados indicam que, além da presença de diferentes dopantes, a concentração dos mesmos nos catalisadores de cobre pode estar diretamente relacionada à formação e estabilização dos intermediários, podendo conduzir à síntese de metanol por diferentes rotas reacionais.

A dopagem da superfície de Cu(111) com paládio também promove a estabilização do formiato. Sua primeira hidrogenação ( $\text{HCOO}^* + \text{H}^* \rightarrow \text{H}_2\text{COO}^*$ ) ocorre com valores de energia de reação e energia de ativação superiores àqueles encontrados sobre Cu(111) em 0,21 eV e 0,46 eV, respectivamente. Entretanto, a segunda hidrogenação do formiato, que leva à formação de  $\text{H}_2\text{CO}^* + \text{OH}^*$  sobre Pd/Cu(111), é exotérmica, com energia de reação de -0,13 eV e a energia de ativação de é 0,23 eV menor quando comparada à superfície Cu(111).

De acordo com os dados apresentados por Yang, White e Liu (2012), o  $\text{CO}^*$  adsorve-se à superfície Pd/Cu(111) através da ligação entre o carbono e o átomo de paládio da liga metálica com uma energia de ligação 0,49 eV maior do que sobre Cu(111). Portanto, o Pd também é capaz de estabilizar o  $\text{CO}^*$ . A hidrogenação do  $\text{CO}^*$ , levando à formação da espécie  $\text{HCO}^*$  sobre Pd/Cu(111), possui uma barreira de ativação de 1,25 eV. Esse valor é muito próximo à energia de ativação da reação de dessorção do  $\text{CO}^*$  (1,21 eV), o que indica que, sobre a superfície dopada com paládio, provavelmente a primeira hidrogenação do  $\text{CO}^*$  compete com a dessorção do mesmo. Por outro lado, a segunda hidrogenação do  $\text{CO}^*$ , levando a formação da espécie  $\text{H}_2\text{CO}^*$ , ocorre praticamente sem barreiras energéticas (energia de reação de -0,24 eV e energia de ativação de 0,01 eV).

Como discorrido, tanto etapas envolvidas na rota do formiato como na rota da RWGS+CO-hidro são favorecidas quando a superfície Cu(111) é dopada com Pd. Portanto, espera-se que a síntese de metanol sobre Pd/Cu(111) ocorra simultaneamente por ambos os mecanismos.

A adição de platina à superfície Cu(111) conduz à formação dos intermediários HCOO\* e CO\* com configurações idênticas às aquelas descritas para Pd/Cu(111), ou seja, o formiato é adsorvido na configuração bidentada, com cada um dos oxigênios ligados a um sítio de cobre e o CO\* é adsorvido pelo carbono a um sítio de platina.

As energias de ativação para a primeira e a segunda hidrogenação do formiato são, respectivamente, 0,24 eV e 0,11 eV menor sobre Pt/Cu(111) do que sobre Cu(111) e tanto a primeira como a segunda hidrogenação do formiato são mais favoráveis termodinamicamente sobre Pt/Cu(111) do que sobre Cu(111) (YANG, WHITE e LIU, 2012).

Já a hidrogenação do CO\*, levando à formação de HCO\*, se dá sobre Pt/Cu(111) com uma energia de reação de 0,45 eV e energia de ativação de 1,21 eV e ocorre preferencialmente, contrapondo-se à dessorção do CO\*, cuja energia de ativação é de 1,38 eV. Entretanto, a dissociação do HCO\*, levando à formação de CO\* e H\*, apresenta energia de ativação de 0,76 eV, valor comparável ao da reação de hidrogenação:  $\text{CO}^* + \text{H}^* \rightarrow \text{HCO}^*$  (energia de ativação igual a 0,72 eV). Como já mencionado, a dissociação do HCO\* é uma das barreiras que devem ser ultrapassadas para o desenvolvimento da rota RWGS+CO-hidro sobre catalisadores à base de cobre. Embora a Pt favoreça a estabilização do CO\*, o mesmo não é observado para HCO\*. (YANG, WHITE e LIU, 2012).

Os resultados obtidos para Rh/Cu(111) apontam que, nessa superfície o formiato é estabilizado na configuração bidentada com um oxigênio ligado ao sítio de Rh e outro oxigênio ligado a um sítio de Cu. De acordo com Yang, White e Liu (2012), assim como nas superfícies dopadas com Ni e Pd, sobre Rh/Cu(111) o formiato é mais estável quando comparado a Cu(111) e sua primeira hidrogenação apresenta valores maiores de energia de reação e ativação, entretanto, a segunda hidrogenação do formiato ocorre com um valor de energia de ativação 0,32 eV menor do que em Cu(111).

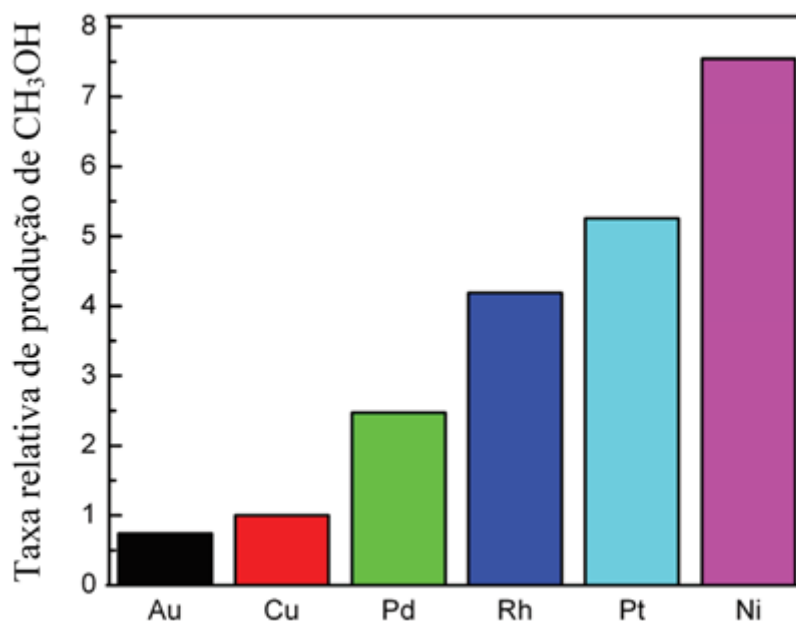
Sobre Rh/Cu(111) o CO\* se adsorve à superfície através de uma ligação entre o seu carbono e um sítio de ródio. Dentre todas as superfícies analisadas no estudo, a superfície dopada com ródio é aquela em que o CO\* está mais fortemente adsorvido. A energia de adsorção da ligação Rh-CO é de -2,13 eV. Essa alta estabilidade torna a dessorção e a hidrogenação do CO\* muito difíceis nessa superfície. As energias de ativação da primeira e da segunda hidrogenação do CO\*, levando à formação de HCO\* e posteriormente H<sub>2</sub>CO\*, são de

0,90 eV e 0,36 eV, respectivamente. Em contra partida, a energia de ativação da reação de dissociação de  $\text{HCO}^*$ , levando à formação de  $\text{CO}^*$  e  $\text{H}^*$ , é de 0,08 eV. Com base nos dados apresentados por Yang, White e Liu (2012), espera-se que a síntese de metanol sobre Rh/Cu(111) seja prejudicada devido à alta estabilização do CO sobre a superfície, o que dificulta as etapas posteriores da rota RWGS+CO-hidro.

A última superfície analisada por Yang, White e Liu (2012) foi a de Cu(111) dopada com ouro. Sobre Au/Cu(111) tanto o formiato quanto o  $\text{CO}^*$  se adsorvem sobre sítios de cobre, com valores de energia de adsorção e energia de ativação semelhantes às encontradas sobre o Cu(111). A energia de ligação do  $\text{CO}^*$  ao Au/Cu(111) assume o valor de -0,63 eV, que é 0,09 eV mais baixo do que a energia de ligação do  $\text{CO}^*$  ao Cu(111). Como consequência, os resultados indicam que sobre Au/Cu(111) a dessorção do  $\text{CO}^*$  é energeticamente mais favorável do que sua hidrogenação e a dissociação da espécie  $\text{HCO}^*$ , que ocasionalmente pode ocorrer, é mais provável do que a sua segunda hidrogenação levando à formação de  $\text{H}_2\text{CO}^*$ . Nessa superfície, a primeira e a segunda hidrogenação do formiato também são menos favoráveis do que sobre Cu(111). Os resultados apresentados direcionam-nos a inferir que a síntese de metanol por meio da hidrogenação do  $\text{CO}_2$  está intimamente relacionada com uma movimentação ativa dos elétrons sobre a superfície catalítica. O ouro, que é um metal considerado inerte, provavelmente contribuiu muito pouco ou impede o fluxo de elétrons pela superfície, reduzindo a disponibilidade dos mesmos nos sítios ativos de cobre. Os autores observaram que a adição do ouro como promotor reduziu o número e a atividade dos sítios de cobre. Com base nos dados apresentados espera-se que a síntese de metanol, tanto pela rota do formiato quanto pela rota da RWGS+CO-hidro, seja desfavorecida sobre Au/Cu(111).

Empregando-se métodos teóricos, Yang, White e Liu (2012) estimaram alguns parâmetros relacionados à taxa da produção de metanol sobre as superfícies apresentadas anteriormente: Ni/Cu(111), Pd/Cu(111), Pt/Cu(111), Rh/Cu(111) e Au/Cu(111). As simulações foram realizadas sob as condições de temperatura de 650 K e  $P_{\text{H}_2}/P_{\text{CO}_2} = 9:1$  com tempo simulado de reação de 60s. As taxas relativas de produção de metanol para todas as superfícies analisadas são apresentadas na Figura 27.

**Figura 27** - Taxas relativas de produção de metanol sobre superfícies de cobre dopadas. As taxas apresentadas referem-se à comparação entre as taxas dos materiais dopados e a do Cu(111).

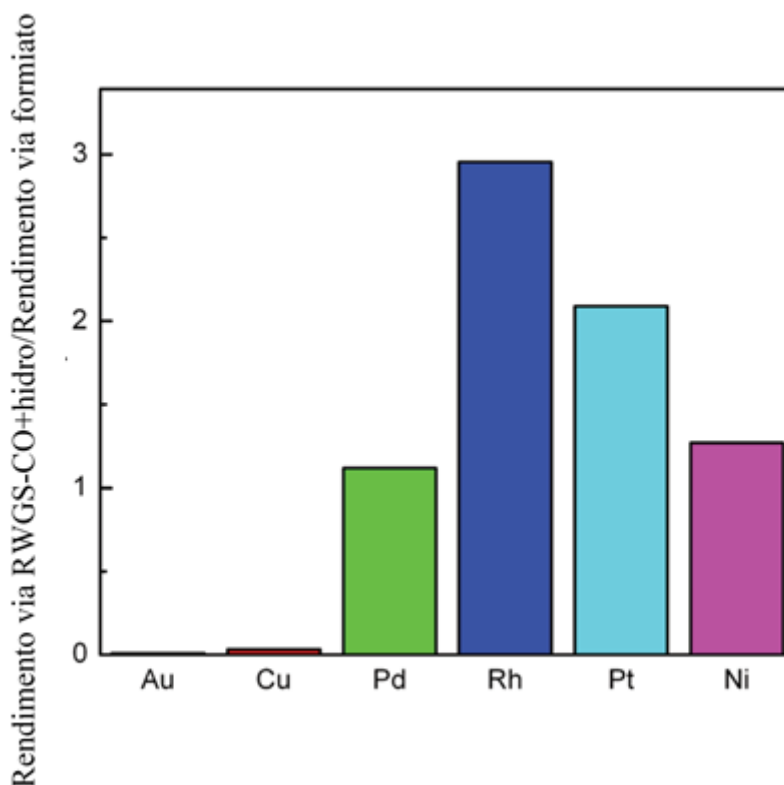


**Fonte:** Adaptado de Yang, White e Liu (2012)

Na Figura 27 as taxas de produção do metanol sobre as superfícies estudadas estão representadas em uma escala relativa em que a produção total de metanol sobre a superfície de Cu puro é 1. Nessa escala, a produção de metanol sobre as superfícies dopadas assumiram os valores de: (i) 0,75 sobre Au/Cu(111), (ii) 2,5 sobre Pd/Cu(111), (iii) 4,2 sobre Rh/Cu(111), (iv) 5,2 sobre Pt/Cu(111) e (v) 7,5 sobre Ni/Cu(111). De acordo com os resultados apresentados, a superfície mais ativa foi aquela dopada com níquel. Nesse catalisador a produção de metanol foi 7,5 vezes maior do que aquela obtida sobre Cu(111). Por outro lado, como esperado, a superfície que apresentou a menor atividade à síntese de metanol foi a de Au/Cu(111).

Os autores também analisaram as rotas preferenciais sobre cada uma das superfícies. Os resultados obtidos encontram-se dispostos na Figura 28.

**Figura 28** - Razão entre o rendimento a metanol produzida via rota da RWGS+CO-hidro e via rota do formiato sobre as superfícies de Cu(111) pura e dopadas.



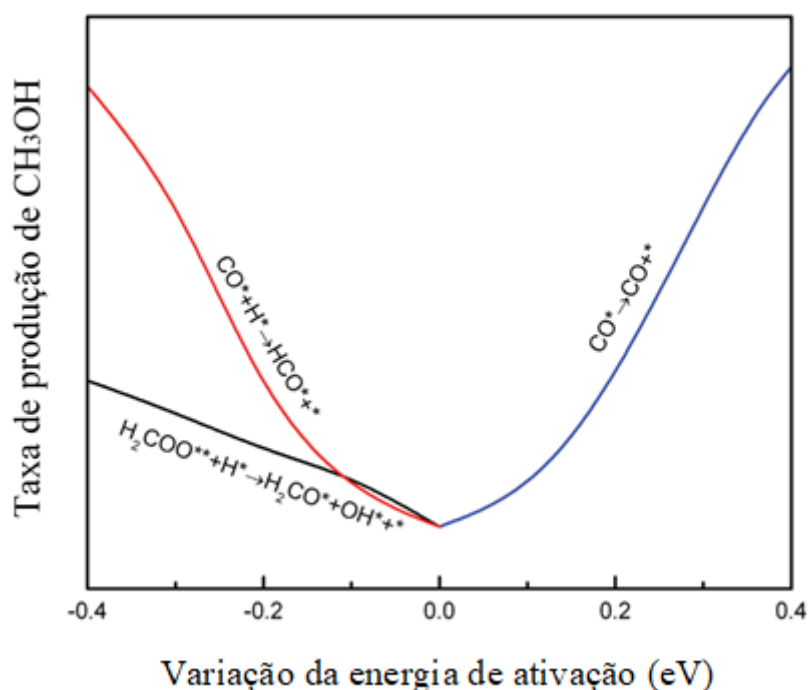
Fonte: Adaptado de Yang, White e Liu (2012)

O eixo y do gráfico disposto na Figura 28 é a razão entre o rendimento a metanol produzido via rota da RWGS+CO-hidro e o rendimento a metanol via rota do formiato, ou seja, quanto maior o valor dessa razão maior é a fração de metanol produzido através da hidrogenação do CO\* via RWGS+CO-hidro. É interessante notar que praticamente todo o metanol produzido sobre as superfícies Au/Cu(111) e Cu(111) é derivado da hidrogenação do formiato via rota do formiato. Para as demais superfícies essa razão assume os valores de: (i) 1,1 para Pd/Cu(111), (ii) 2,9 para Rh/Cu(111), (iii) 2,1 para Pt/Cu(111) e (iv) 1,3 para Ni/Cu(111). Dos resultados expostos tem-se que a superfície dopada com ródio é aquela que apresenta a maior produção de metanol via RWGS+CO-hidro. Nessa liga, a produção do álcool via hidrogenação do CO\* representa aproximadamente  $\frac{3}{4}$  da produção total de metanol.

Analisando-se os resultados apresentados na Figura 27 e na Figura 28 pode-se observar que a produção total de metanol não está diretamente relacionada à predominância da rota RWGS+CO-hidro. Entretanto, é evidente que o desenvolvimento dessa rota é responsável pelo aumento da produção global de metanol sobre as superfícies analisadas. De acordo com as

investigações realizadas por Yang, White e Liu (2012) as principais etapas que influenciam na produção global de metanol sobre as superfícies estudadas são: (i) a hidrogenação da espécie  $\text{H}_2\text{COO}^*$  levando à formação de  $\text{H}_2\text{CO} + \text{OH}^*$ , (ii) a dessorção do  $\text{CO}^*$  e (iii) a primeira hidrogenação do  $\text{CO}^*$  levando à formação da espécie  $\text{HCO}^*$ . A relação entre a energia de ativação de cada uma dessas etapas elementares e a produção global de metanol é mostrada no gráfico da Figura 29.

**Figura 29** - Sensibilidade da produção de metanol sobre superfícies de Cu(111) e Cu(111) com dopantes em função da variação das energias de ativação das etapas:  $\text{H}_2\text{COO}^* + \text{H}^* \rightarrow \text{H}_2\text{CO}^* + \text{OH}^*$ ,  $\text{CO}^* \rightarrow \text{CO}$  e  $\text{CO}^* + \text{H}^* \rightarrow \text{HCO}^*$ .

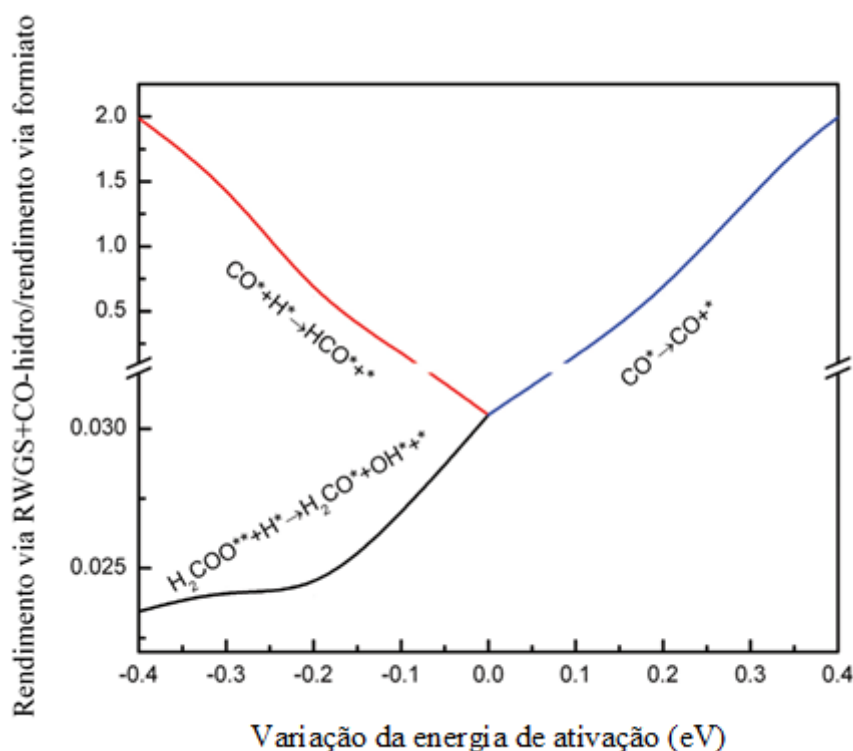


**Fonte:** Adaptado de Yang, White e Liu (2012)

Cada uma das curvas presentes na Figura 29 representa uma etapa elementar identificada como essencial na síntese de metanol. O ponto zero do eixo x representa o valor da energia de ativação para a reação sobre Cu(111), pontos à esquerda do zero representam valores de energia de ativação abaixo daqueles obtidos sobre Cu(111) e pontos à direita do zero representam valores de energia de ativação acima daqueles obtidos sobre Cu(111). Por exemplo, a curva de cor preta apresenta um ponto em que  $x = -0,2$ . Nesse ponto, a energia de ativação da reação  $\text{H}_2\text{COO}^* + \text{H}^* \rightarrow \text{H}_2\text{CO}^* + \text{OH}^*$  é 0,2 eV menor do que o valor da energia de ativação para essa mesma reação sobre Cu(111). Analisando-se o gráfico apresentado, é

possível observar que o aumento da taxa de produção do metanol ocorre com o decréscimo da energia de ativação das reações  $\text{H}_2\text{COO}^{**} + \text{H}^* \rightarrow \text{H}_2\text{CO} + \text{OH}^*$  (curva preta) e  $\text{CO}^* + \text{H}^* \rightarrow \text{HCO}^*$  (curva vermelha). Por outro lado, a produção de metanol é favorecida com o aumento da energia de ativação da reação de dessorção do  $\text{CO}^*$  (curva azul). Outro ponto interessante de se observar é que a otimização da produção do metanol parece estar diretamente relacionada à otimização das etapas elementares da rota RWGS+CO-hidro. Os autores também analisaram a sensibilidade da produção de metanol frente à redução da entalpia de reação para as mesmas etapas descritas na Figura 29, separando-se a síntese nas duas rotas consideradas. Os resultados encontrados são apresentados na Figura 30.

**Figura 30** - Sensibilidade da produção de metanol via rota do formiato e via rota RWGS+CO-hidro sobre Cu(111) e Cu(111) com dopantes em função da variação das energias de ativação das etapas:  $\text{H}_2\text{COO}^{**} + \text{H}^* \rightarrow \text{H}_2\text{CO}^* + \text{OH}^{**}$ ,  $\text{CO}^* \rightarrow \text{CO}$  e  $\text{CO}^* + \text{H}^* \rightarrow \text{HCO}^*$ .

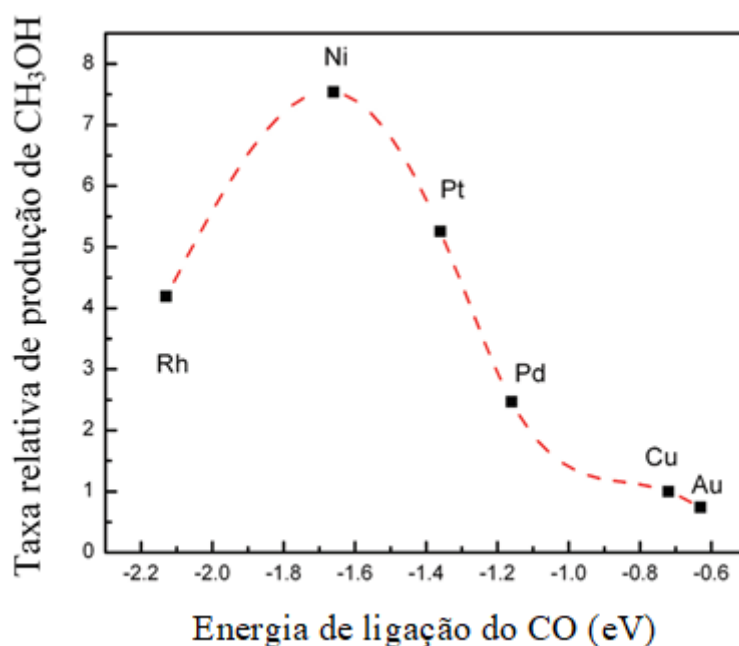


Fonte: Adaptado de Yang, White e Liu (2012)

Nos resultados apresentados na Figura 30 é possível identificar que a síntese de metanol via rota do formiato e via RWGS+CO-hidro atingem o mesmo rendimento quando o eixo

vertical é igual a 1 ( $\frac{\text{Rendimento}_{(\text{RWGS}+\text{CO}-\text{hidro})}}{\text{Rendimento}_{(\text{formiato})}} = 1$ ). Neste ponto, a energia de ativação da primeira hidrogenação do  $\text{CO}^*$  deve assumir um valor 0,24 eV menor do que aquele obtido para Cu(111) e, em paralelo, a energia de ativação da dessorção do  $\text{CO}^*$  deve assumir um valor 0,25 eV maior do que aquele obtido sobre Cu(111). Esses dados confirmam que a adição de dopantes, sobre superfícies de cobre, capazes de estabilizar o  $\text{CO}^*$  e promover a formação da espécie  $\text{HCO}^*$  favorecem a ocorrência da síntese de metanol via RWGS+CO-hidro. Entretanto, se a energia de ligação entre a superfície e o  $\text{CO}^*$  for muito alta o monóxido de carbono pode tornar-se inerte e envenenar a superfície do catalisador. A relação entre a força de ligação do  $\text{CO}^*$  à superfície e a produção de metanol pode ser analisada pelo perfil apresentado na Figura 31.

**Figura 31** - Produção relativa de metanol em função da força de ligação do CO sobre as superfícies Cu(111) e Cu(111) dopadas.



**Fonte:** Adaptado de Yang, White e Liu (2012)

Na Figura 31 podemos observar que a curva que relaciona a energia de ligação do  $\text{CO}^*$  e a produção global de metanol apresenta um formato de vulcão. Esse comportamento da curva indica que a síntese de metanol sob as condições analisadas pode ser otimizada controlando-se a energia de ligação entre o  $\text{CO}^*$  e a superfície catalítica.

Em suma, os resultados apresentados indicam que produção de metanol via

hidrogenação do CO<sub>2</sub> aumenta quando a superfície promove o mecanismo responsável pelo desenvolvimento da RWGS+CO-hidro. Esses resultados concordam com o ponto levantado por Grabow e Mavrikakis (2011), em resultados já apresentados. Os pesquisadores concluíram que, sobre catalisadores industriais, a síntese de metanol oriunda da hidrogenação do CO<sub>2</sub> potencialmente ocorre tanto via rota da RWGS+CO-hidro como via rota do formiato. Uma segunda estratégia que visa o aumento da síntese de metanol e vêm sendo investigada em estudos recentes é o emprego da água como espécie doadora de hidrogênio. Nas próximas seções aspectos relacionados à interação da água com a superfície Cu(111) e outros mecanismos de transferência de hidrogênio pela água propostos na literatura serão apresentados e discutidos.

### 3.3 INFLUÊNCIA DA ÁGUA NOS MECANISMOS DA SÍNTESE DE METANOL

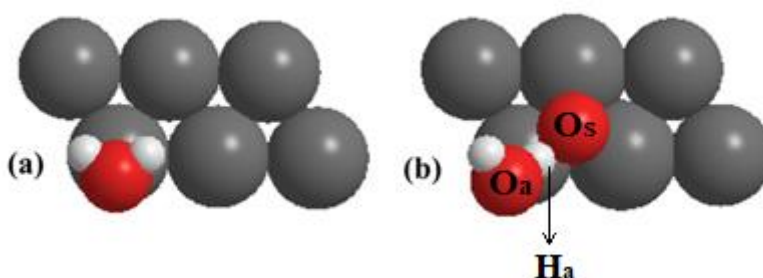
Atualmente, tem-se observado um interesse crescente no estudo da influência da água nos mecanismos da reação de hidrogenação do CO<sub>2</sub> a metanol. Trabalhos recentes indicam que pequenas quantidades de água podem promover a síntese de metanol devido à redução da energia de ativação na formação de algumas espécies intermediárias (YANG *et al*, 2013; ZHAO *et al*, 2011; NIE *et al*, 2018). Por outro lado, catalisadores convencionais de Cu/ZnO tendem a passar por um processo de desativação precoce oriundo do bloqueio dos sítios ativos pelas moléculas de água produzidas pela RWGS (GOEPPERT *et al*, 2014). Os resultados que serão apresentados adiante trazem algumas das principais discussões relacionadas à atuação, mecanismos de transferência de hidrogênio e à influência da concentração de água na síntese de metanol.

#### 3.3.1 Aspectos Relacionados à Interação da Água com Superfícies Metálicas

Wang, Tao e Bu (2006) desenvolveram um estudo teórico sistemático com o objetivo de entender os processos de interação e dissociação da água sobre as superfícies dos metais de transição: Cu(111), Ag (111), Au(111), Ni(111), Rh (111) e Pd(111). Os autores investigaram os detalhes estruturais das espécies formadas e a energia envolvida nesses processos em dois cenários. No primeiro cenário a água adsorve-se à superfície limpa, enquanto no segundo cenário a água adsorve-se próxima a um átomo de oxigênio pré-adsorvido. Para as superfícies

supracitadas, a configuração de adsorção da água, na ausência e na presença de um átomo de oxigênio pré-adsorvido, se dá de acordo com os sistemas ilustrados na Figura 32 (a) e (b), respectivamente.

**Figura 32** - Estado inicial do processo de dissociação da água sobre (a) superfícies metálicas limpas e (b) superfícies metálicas com um átomo de oxigênio pré-adsorvido. As esferas cinzas, vermelhas e brancas representam os átomos de metais, oxigênio e hidrogênio, respectivamente;  $O_s$ : oxigênio pré-adsorvido à superfície;  $O_a$ : oxigênio da água que está interagindo com a superfície;  $H_a$ : hidrogênio da água que está interagindo com o oxigênio adsorvido.



**Fonte:** Adaptado de Wang, Tao e Bu (2006)

Essas mesmas configurações de adsorção da água sobre as superfícies Cu(111) limpa e com um átomo de oxigênio pré-adsorvido foram exploradas por Hao *et al* (2018). Empregando-se métodos de simulação, Hao *et al* (2018) investigaram (i) as estruturas mais estáveis, (ii) a energia de adsorção, (iii) a distância entre a molécula de água e a superfície no equilíbrio e (iv) a transferência de carga envolvida no processo de adsorção. Todos os dados levantados foram relacionados com diferentes concentrações de moléculas de água adsorvidas sobre a superfície e encontram-se dispostos na Tabela 1.

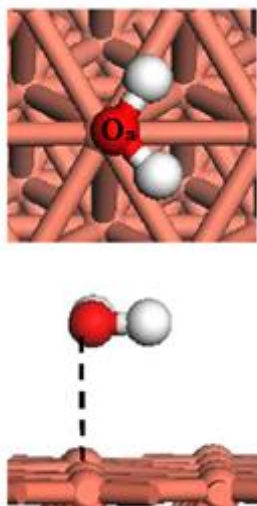
**Tabela 1** - Energia de adsorção ( $E_{ads}$  |  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ), distância média do  $O_a$  até o Cu adjacente ( $d$  |  $\text{Å}$ ), transferência de carga da água para a superfície Cu(111) em sua configuração mais estável ( $q$  |  $e$ ).

0,11 ML			0,25 ML			0,50 ML			1,00 ML		
$E_{ads}$	$d$	$q$	$E_{ads}$	$d$	$q$	$E_{ads}$	$d$	$q$	$E_{ads}$	$d$	$q$
-54,4	2,454	0,075	-45,2	2,534	0,047	-46,3	2,838	0,025	-20,3	3,479	0,003

**Fonte:** Adaptado de Hao *et al* (2018)

As grandezas de energia de adsorção ( $E_{ads}$ ), distância entre o oxigênio da água e o átomo de cobre da superfície ( $d$ ) e a transferência de carga da água para a superfície metálica ( $q$ ) foram estudadas para diferentes quantidades de moléculas de água adsorvidas à superfície. Os valores de cobertura considerados foram 0,11; 0,25; 0,50 e 1,00 ML. 1 ML indica que uma monocamada completa da espécie analisada está adsorvida à superfície, ou seja, na superfície em que a cobertura de água é de 0,50 ML, 50% da superfície está coberta pela espécie  $H_2O^*$ . A monocamada considerada no estudo é formada apenas pela adsorção de moléculas de água em sua configuração mais estável. A Figura 33 mostra uma vista superior e uma vista lateral da configuração mais estável da molécula de água adsorvida sobre Cu(111).

**Figura 33** - Vista superior e lateral da molécula de água adsorvida à superfície Cu(111) em sua configuração mais estável.



**Fonte:** Adaptado de Hao *et al* (2018)

Os dados apresentados na Tabela 1 indicam que a força de ligação entre a superfície e as moléculas de água está relacionada à concentração da espécie  $H_2O^*$  pré-adsorvida. A energia de adsorção para uma molécula de água assume os valores de -54,4 kJ/mol, -45,2 kJ/mol, -46,3 kJ/mol e -20 kJ/mol para as coberturas de 0,11; 0,25; 0,50 e 1,00 ML, respectivamente. Com base nesses resultados é possível inferir que a adsorção de moléculas de água sobre Cu(111) é mais favorável sobre superfícies pouco cobertas. A distância da ligação Cu-O assume os valores de 2,454; 2,534; 2,838 e 3,479 Å para as coberturas de 0,11; 0,25; 0,50 e 1,00 ML, respectivamente, ou seja, ela aumenta com o aumento da concentração de moléculas de água na superfície, indicando que a força de ligação entre a molécula de água e a superfície diminui à medida que o grau de cobertura da superfície aumenta. Valores positivos da variável

de transferência de carga ( $q$ ) apontam que a água age como um doador de elétrons e os sítios de cobre atuam como receptores de elétrons. Os valores obtidos para essa grandeza são de 0,075; 0,047; 0,025 e 0,003  $e$ , para as coberturas de 0,11; 0,25; 0,50 e 1,00 ML, respectivamente. Com base nos dados apresentados pode-se inferir que a adsorção das moléculas de água sobre a superfície Cu(111) ocorre devido a uma interação que possibilita a transferência de elétrons da água para os átomos de cobre. Desse modo, quanto maior a cobertura de  $H_2O^*$  na superfície metálica maior será a quantidade de elétrons total transferida para os átomos de cobre. Desse modo, além do efeito estérico entre as moléculas de água adsorvidas, o aumento da basicidade da superfície pode estar relacionado com a redução da energia de adsorção da água quando aumenta-se o grau de cobertura da superfície.

Observando-se a Figura 33 é possível verificar que a adsorção da água à superfície se dá através de uma interação entre um átomo de cobre e o átomo de oxigênio da água. A interação Cu-O, como já discutido anteriormente, também é responsável pela formação das principais espécies intermediárias das rotas do formiato e da RWGS+CO-hidro. No caso da rota do formiato, o próprio formiato ( $HCOO^*$ ) está ligado à superfície por meio de duas ligações Cu-O e na RWGS+CO-hidro, o  $CO_2$  adsorve-se à superfície por meio de uma ligação Cu-C e de outra ligação Cu-O. Esses resultados sugerem que a condução de estudos avançados que visem entender a configuração eletrônica do cobre nessas superfícies pode auxiliar na síntese de materiais que possuam sítios ativos eficientes tanto na formação de ligações Cu-O como na formação da ligação Cu-C, sendo essa última, essencial na estabilização e posterior hidrogenação do  $CO^*$ .

A adsorção da água sobre Cu(111) na presença de um átomo de oxigênio pré-adsorvido se dá de acordo com a configuração estrutural ilustrada na Figura 32 (b). Segundo Hao *et al* (2018), quando um átomo de oxigênio está pré-adsorvido à superfície, a adsorção da molécula de água ocorre com a adição de uma segunda interação. Além da interação entre o oxigênio da  $H_2O$  e a superfície, há a formação de uma ligação de hidrogênio entre o átomo de oxigênio previamente adsorvido ( $O_s$ ) e um dos átomos de hidrogênio da água ( $H_a$ ). Os valores de energia de adsorção da água sobre a superfície com oxigênio pré-adsorvido são de -52,5; -58,6 e -50,7 kJ/mol para as coberturas de 0,11; 0,25 e 0,50 ML, respectivamente. A partir dos dados apresentados pode-se observar que na presença de oxigênio previamente adsorvido ao Cu(111) o efeito da cobertura no valor de 0,11 ML é reduzido. Como o oxigênio é mais eletronegativo do que o cobre, é provável que nessa ligação entre o cobre e o átomo de oxigênio, a transferência de elétrons esteja ocorrendo na direção da superfície para o oxigênio. Sendo assim, a presença do oxigênio leva à formação de sítios de cobre parcialmente oxidados. Nessa

superfície, a molécula de água interage (*i*) pelo oxigênio com o sítio de cobre parcialmente oxidado e, portanto, com maior capacidade em receber elétrons e (*ii*) por uma ligação de hidrogênio estabelecida entre o hidrogênio da água ( $H_a$ ) e o oxigênio da superfície ( $O_s$ ). O estabelecimento dessas duas interações provavelmente estabiliza a espécie  $H_2O$  sobre a superfície. Os dados e a discussão apresentada sugerem que o efeito estérico decorrente da saturação da superfície com  $H_2O^*$  parece ser secundário frente aos processos de interação e transferência de carga.

Wang, Tao e Bu (2006) calcularam a energia de dissociação da água sobre diferentes superfícies metálicas na ausência e na presença de um átomo de oxigênio pré-adsorvido. Os autores encontraram que sobre superfícies limpas a dissociação da água ocorre de acordo com a reação:  $H_2O^* \rightarrow H^* + OH^*$ , já nas superfícies com oxigênio pré-adsorvido o processo de dissociação se dá por meio da equação:  $H_2O^* + O^* \rightarrow 2OH^*$ . Os resultados de energia de ativação ( $E_a$ ), entalpia de reação ( $\Delta H$ ) e comprimento da ligação  $O_a-H_a$  encontram-se dispostos na Tabela 2.

**Tabela 2** - Energia de ativação ( $E_a$ |eV), entalpia de reação ( $\Delta H$ |eV) e distância entre os átomos de oxigênio e hidrogênio da água adsorvida ( $d_{Ha-Oa}$ |Å) sobre a superfície Cu(111) limpa e com oxigênio pré-adsorvido.

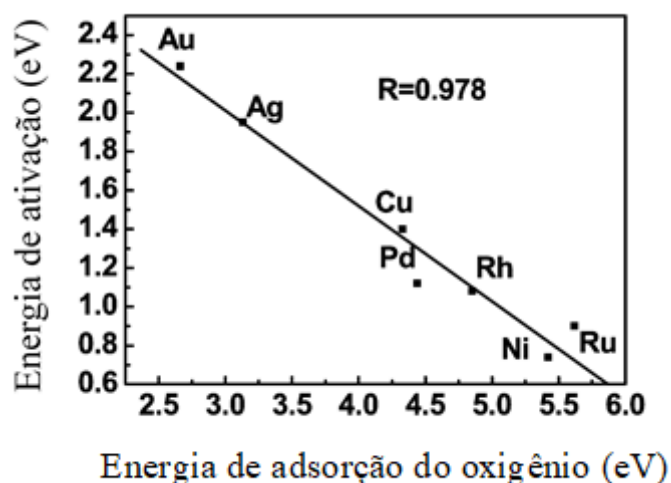
Metal	Superfície limpa $H_2O \rightarrow H^* + OH^*$			Superfície com oxigênio pré-adsorvido $H_2O \rightarrow 2OH^*$		
	$E_a$ (eV)	$\Delta H$ (eV)	$d_{Ha-Oa}$ (Å)	$E_a$ (eV)	$\Delta H$ (eV)	$d_{Ha-Oa}$ (Å)
Au	2,24	1,77	0,984	0,61	0,50	1,003
Ag	1,95	0,99	0,985	0,50	-0,16	1,005
Cu	1,40	0,26	0,985	0,76	-0,14	0,999
Pd	1,12	0,01	0,981	0,48	0,38	0,989
Rh	1,08	0,10	0,983	0,71	0,13	0,993
Ni	1,74	-0,56	0,986	0,65	0,29	0,990

Fonte: Adaptado de Wang, Tao e Bu (2006)

Dos dados apresentados na Tabela 2 pode-se observar que a energia de ativação da reação de dissociação da água é menor para todas as superfícies quando ela ocorre na presença de oxigênio adsorvido. Do mesmo modo, o comprimento da ligação  $O_a-H_a$  é maior nas superfícies com oxigênio pré-adsorvido, ou seja, o rompimento dessa ligação é facilitado nessas superfícies. Esses dois resultados indicam que o oxigênio pré-adsorvido promove a reação de dissociação da água sobre as superfícies analisadas. Com o objetivo de entender a

atuação do oxigênio na atividade desses metais, Wang, Tao e Bu (2006) relacionaram a energia de adsorção do oxigênio com a energia de ativação da dissociação da água para cada uma das superfícies. Os resultados obtidos para as superfícies limpas e com oxigênio pré-adsorvido encontram-se dispostos nos gráficos apresentados nas Figura 34 e Figura 35, respectivamente.

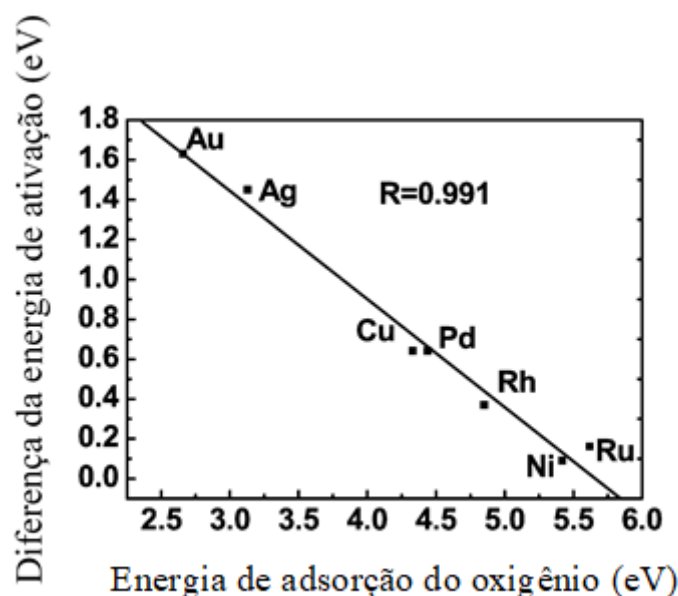
**Figura 34** - Relação entre a energia de ativação da reação de dissociação da água em superfícies limpas e a energia de adsorção do oxigênio; R é o coeficiente de correlação linear.



Fonte: Adaptado de Wang, Tao e Bu (2006)

Os dados apresentados na Figura 34 indicam que a energia de ativação da reação de dissociação da água sobre as superfícies metálicas limpas está linearmente relacionada com a energia de adsorção do oxigênio à superfície. Pode-se observar que quanto maior a afinidade do oxigênio com a superfície, menor será a energia de ativação da dissociação da água. A Figura 35, relaciona a diferença entre a energia de ativação da dissociação da água sobre as superfícies limpas e superfícies com oxigênio pré-adsorvido.

**Figura 35** - Relação entre a diferença de energia de ativação da reação de dissociação da água em superfícies limpas e com oxigênio pré-adsorvido e a energia de adsorção do oxigênio; R é o coeficiente de correlação linear.



Fonte: Adaptado de Wang, Tao e Bu (2006)

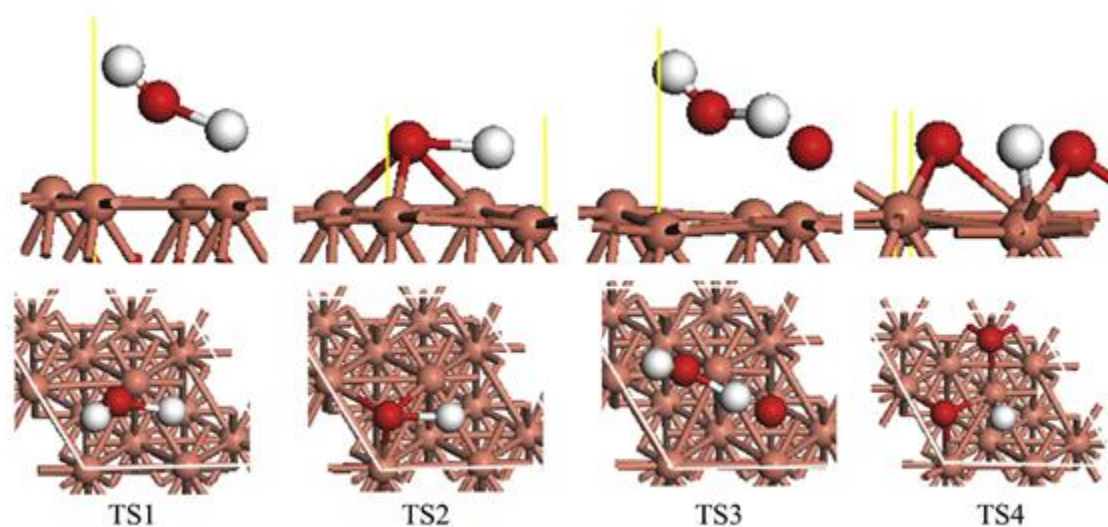
Os dados apresentados na Figura 35 indicam que, na presença de oxigênio, a redução da energia de ativação da reação de dissociação da água é mais sensível em superfícies que apresentam pouca afinidade com o oxigênio. Por exemplo, para a superfície Au(111) temos no eixo y:  $E_{a(\text{superfície limpa})} - E_{a(\text{superfície com oxigênio})} \approx 1,6 \text{ eV}$ , ou seja, a presença de oxigênio pré-adsorvido à superfície promove a dissociação da água, reduzindo a energia de ativação da reação em 1,6 eV. Por outro lado, a energia de ativação da dissociação da água apresenta uma variação menor sobre materiais que possuem uma alta afinidade com o oxigênio. Por exemplo, sobre Ni(111) a presença do oxigênio pré-adsorvido reduziu a energia de ativação em aproximadamente 0,1 eV. Esse resultado indica que, no que diz respeito à dissociação da água, a formação de óxidos sobre a superfície de metais nobres (metais com pouca tendência em transferir elétrons) leva à formação de sítios responsáveis pelo aumento da atividade catalítica.

Como brevemente discutido e ilustrado na Figura 32 (a) e na Figura 33, a adsorção da molécula de água em superfícies metálicas limpas se dá por meio da interação de um sítio metálico com o oxigênio da água. Quando essa interação é forte, mais elétrons são transferidos para a superfície metálica e a ligação  $O_a-H_a$  da molécula de água é enfraquecida. Quando um oxigênio está pré-adsorvido à superfície, ele interage ao mesmo tempo com a superfície metálica por meio da ligação  $M-O_s$  e com o hidrogênio da molécula de água por meio da ligação

$O_s-H_a$ . Quando a superfície apresenta uma alta afinidade pelo oxigênio, mais elétrons serão transferidos do metal para o oxigênio. Essa transferência aumenta a carga parcial negativa do oxigênio e aumenta a carga parcial positiva da superfície. Quando a molécula de água se aproxima do oxigênio pré-adsorvido, o  $H_a$  irá interagir com o oxigênio rico em elétrons e o oxigênio da água irá interagir com a superfície parcialmente oxidada. Como o metal dessa superfície já está parcialmente oxidado, a transferência de elétrons do  $O_a$  para o metal ocorre mais facilmente, essa transferência enfraquece a ligação  $O_a-H_a$ .

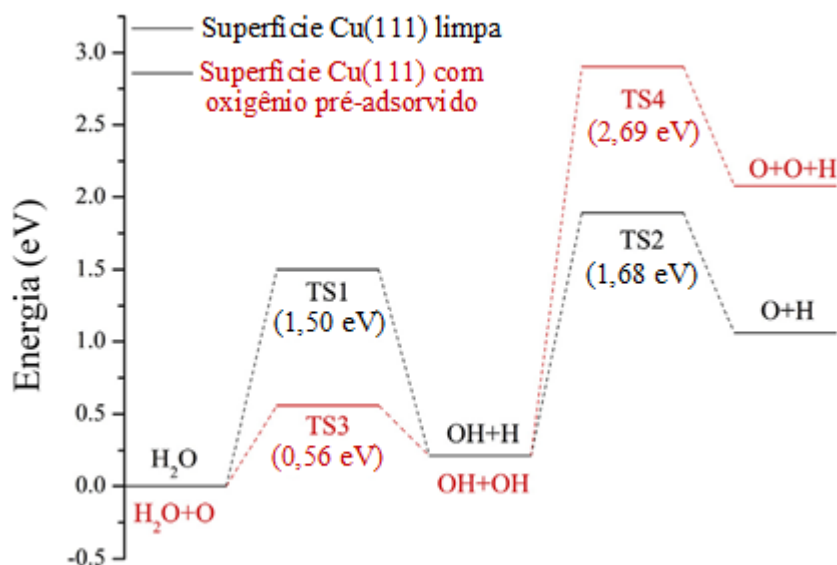
À luz dos resultados apresentados pode-se inferir que para a superfície de Cu(111), superfície de grande interesse nesse trabalho, a dissociação da água é promovida sobre sítios de cobre ligados a oxigênios, ou seja, sobre espécies  $Cu_xO_y$ . Dos dados apresentados, tem-se que a energia de ativação da dissociação da água nesses sítios é 45% menor do que aquela verificada sobre sítios de cobre não oxidados. Em um estudo complementar, Jiang e Fang (2016) investigaram a reação  $H_2O^* \rightarrow 2H^* + O^*$  sobre superfícies de Cu(111) limpa e com oxigênio pré-adsorvido. Os estados de transição e os perfis energéticos obtidos pelo método DFT *calculations* encontram-se dispostos na Figura 36 e na Figura 37, respectivamente.

**Figura 36** - Visão de cima e lateral dos intermediários da reação de dissociação da água sobre as superfícies de Cu(111) limpa e com oxigênio pré-adsorvido. TS1 e TS2 são complexos ativados formados na dissociação da água sobre Cu(111) limpa; TS3 e TS4 são complexos ativados envolvidos na dissociação da água sobre Cu(111) com oxigênio pré adsorvido; as esferas vermelhas e brancas representam átomos de oxigênio e hidrogênio, respectivamente.



Fonte: Adaptado de Jiang e Fang (2016)

**Figura 37** - Perfil energético da dissociação da água sobre as superfícies de Cu(111) limpa e com oxigênio pré-adsorvido.



Fonte: Adaptado de Jiang e Fang (2016)

Os resultados apresentados no perfil energético da Figura 37 indicam que a dissociação da água levando à formação das espécies O\* e H\* sobre Cu(111) ocorre em duas etapas. Na primeira etapa, há a formação das espécies H\* e OH\* e, numa segunda etapa, a hidroxila formada é dissociada em O\* e H\*. De acordo com os dados apresentados a primeira etapa da dissociação é mais favorável sobre a superfície com oxigênio pré-adsorvido, esse resultado está de acordo com aqueles apresentados por Wang, Tao e Bu (2006). Em contra partida, a segunda etapa da dissociação é mais favorável sobre a superfície Cu(111) limpa, ou seja, o oxigênio pré-adsorvido inibe a dissociação da hidroxila. No contexto da síntese de metanol sobre Cu(111), a presença de água pode inicialmente oxidar sítios de cobre, levando à formação de óxidos de cobre. Os sítios de oxido de cobre formados possuem uma maior capacidade de dissociar outras moléculas de água presentes no meio levando à formação de OH\*. Um estudo teórico desenvolvido por Zhang *et al* (2016) mostrou que a espécie OH\* é muito estável sobre CuO(111) e sua dissociação é energeticamente desfavorável sobre essa superfície. Esses resultados convergem com dados obtidos da síntese de metanol na presença de excesso de água. Nesses sistemas, o acúmulo de OH\* têm sido apontado como um dos principais responsáveis pela inibição da síntese de metanol sobre catalisadores de cobre (SUN *et al*, 2019).

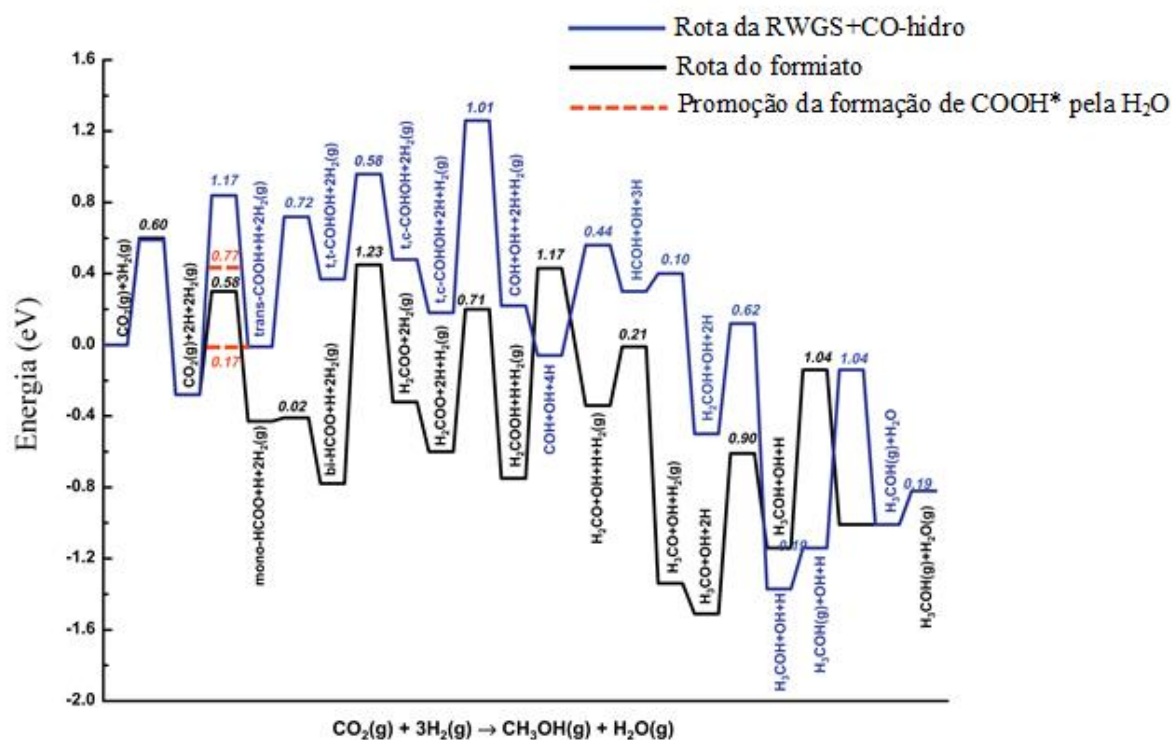
Como já discorrido brevemente, sítios ativos de cobre parcialmente oxidados vêm sendo apontados como possíveis centros da atividade catalítica de materiais à base de cobre na

síntese de metanol (GRABOW e MAVRIKAKIS, 2011). Nesse cenário, entender o papel da água na formação desses sítios e na hidrogenação dos intermediários da síntese de metanol é essencial para a adoção de estratégias que visem uma maior produção de metanol. Nas próximas seções, serão abordados alguns dos principais aspectos relacionados à influência da água e à descrição dos possíveis mecanismos de transferência de hidrogênio para espécies intermediárias envolvidas na síntese de metanol.

### **3.3.2 Mecanismos de Transferência de Hidrogênio pela Água e sua Influência em Diferentes Etapas da Síntese de Metanol sobre Catalisadores à Base de Cobre**

Zhao *et al* (2011) realizaram estudos teóricos a fim de identificar as possíveis reações elementares envolvidas na síntese de metanol via hidrogenação do  $\text{CO}_2$  sobre Cu(111) sob temperatura de 500 K na ausência e na presença de água. Os autores calcularam as energias de ativação, energia de reação e a energia livre de Gibbs para cada uma das possíveis etapas elementares das rotas do formiato e da RWGS+CO-hidro. Os resultados obtidos encontram-se dispostos no perfil energético apresentado na Figura 38.

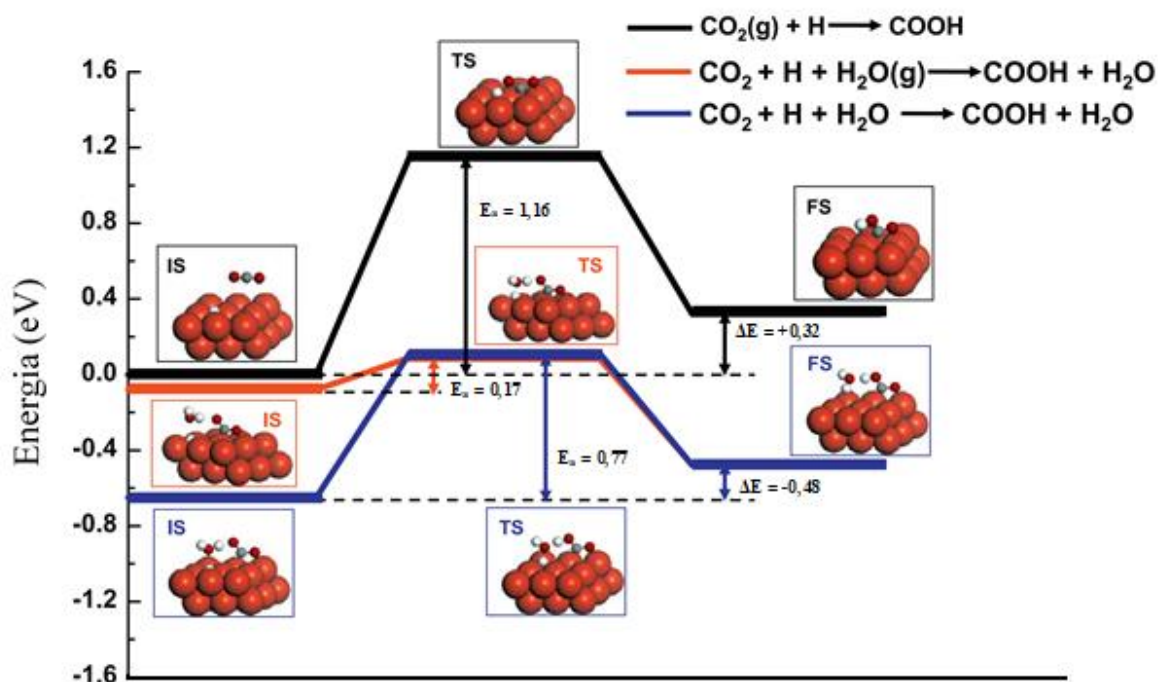
**Figura 38** - Perfil energético da síntese de metanol via hidrogenação do CO<sub>2</sub> por meio das rotas do formiato e da RWGS+CO-hidro sobre Cu(111) na ausência e na presença de água. As linhas vermelhas pontilhadas fazem parte da rota RWGS+CO-hidro.



Fonte: Adaptado de Zhao *et al* (2011)

De acordo com o perfil energético apresentado na Figura 38 é possível observar que a rota do formiato (linha preta) é energeticamente mais favorável do que a rota da RWGS+CO-hidro (linha azul) sobre a superfície Cu(111). Entretanto, uma terceira e quarta rotas são apresentadas pelos autores (linhas vermelhas). Essas rotas são oriundas da adição direta da água ao modelo cinético utilizado nas simulações. Zhao *et al* (2011) investigaram dois mecanismos na presença de água. A análise energética e a geometria dos estados iniciais, de transição e finais encontram-se dispostos na Figura 39.

**Figura 39** - Formação da espécie *trans*-COOH via mecanismo de transferência de hidrogênio pela água em dois diferentes mecanismos.



Fonte: Adaptado de Zhao *et al* (2011)

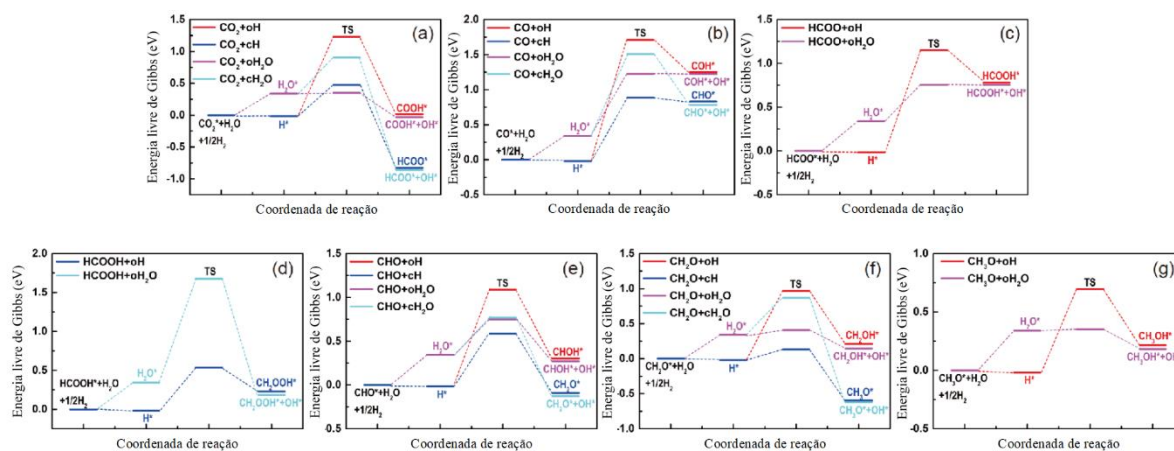
A Figura 39 descreve dois mecanismos envolvendo a transferência de hidrogênio da água para a espécie  $\text{CO}_2^*$ -ponte, que é o primeiro intermediário adsorvido da rota RWGS. No primeiro mecanismo (caminho vermelho), uma molécula de água gasosa interage atrativamente com um hidrogênio adsorvido à superfície. Essa molécula de água se aproxima do  $\text{CO}_2^*$ -ponte e hidrogena seu oxigênio não ligado levando à formação de *trans*- $\text{COOH}^*$ . Ao mesmo tempo, o oxigênio da molécula de água, que está perdendo um de seus hidrogênios, forma uma ligação com a espécie  $\text{H}^*$  adsorvida, levando à formação de  $\text{H}_2\text{O}^*$ . No segundo mecanismo (caminho azul), a molécula de água interage e liga-se pelo oxigênio a um hidrogênio adsorvido, levando à formação da espécie  $\text{H}_3\text{O}^*$ . Nesse mecanismo, a espécie  $\text{H}_3\text{O}^*$  adsorvida hidrogena o oxigênio não ligado do  $\text{CO}_2^*$ , levando à formação de *trans*- $\text{COOH}^*$  e  $\text{H}_2\text{O}^*$ . Ambos os mecanismos propostos reduzem a energia de ativação da reação de hidrogenação do  $\text{CO}_2^*$ -ponte a *trans*-COOH. De acordo com os dados apresentados no perfil da Figura 38, a energia de ativação dessa reação sem a interação com a água possui o valor de 1,16 eV. Todavia, esse parâmetro assume os valores de 0,17 eV e 0,77 eV para o primeiro e o segundo mecanismo, respectivamente. Com base nos resultados apresentados, é possível inferir que a hidrogenação da espécie  $\text{CO}_2$ -ponte por uma molécula de água livre favorece o desenvolvimento da rota

## RWGS+CO-hidro.

Por outro lado, Zhao *et al* (2011) investigaram a influência da água no mecanismo da rota do formiato e afirmaram que os efeitos da água na formação da espécie  $\text{HCOO}^*$  são negligenciáveis. Entretanto, na presença de água, tanto o intermediário  $\text{HCOO}^*$ -monodentado como o  $\text{HCOO}^*$ -bidentado passam a ser mais estáveis na superfície, o que pode dificultar a decomposição e hidrogenações posteriores do formiato.

Nesse mesmo escopo, Sun *et al* (2019) realizaram uma análise sistemática do efeito da água em cada etapa da hidrogenação do  $\text{CO}_2$  sobre Cu (211) e compararam a energia de ativação das reações de hidrogenação na ausência e na presença de água. Na simulação dos perfis energéticos obtidos pelo modelo DFT *calculation* considerou-se separadamente a hidrogenação do carbono e do oxigênio pela espécie  $\text{H}^*$  ou pela espécie  $\text{H}_2\text{O}^*$ . Os perfis obtidos encontram-se dispostos na Figura 40.

**Figura 40** - Perfis energéticos comparativos da energia livre de Gibbs para cada uma das possíveis etapas de hidrogenação do  $\text{CO}_2$  empregando-se  $\text{H}^*$  ou  $\text{H}_2\text{O}^*$  como fonte de hidrogênio.



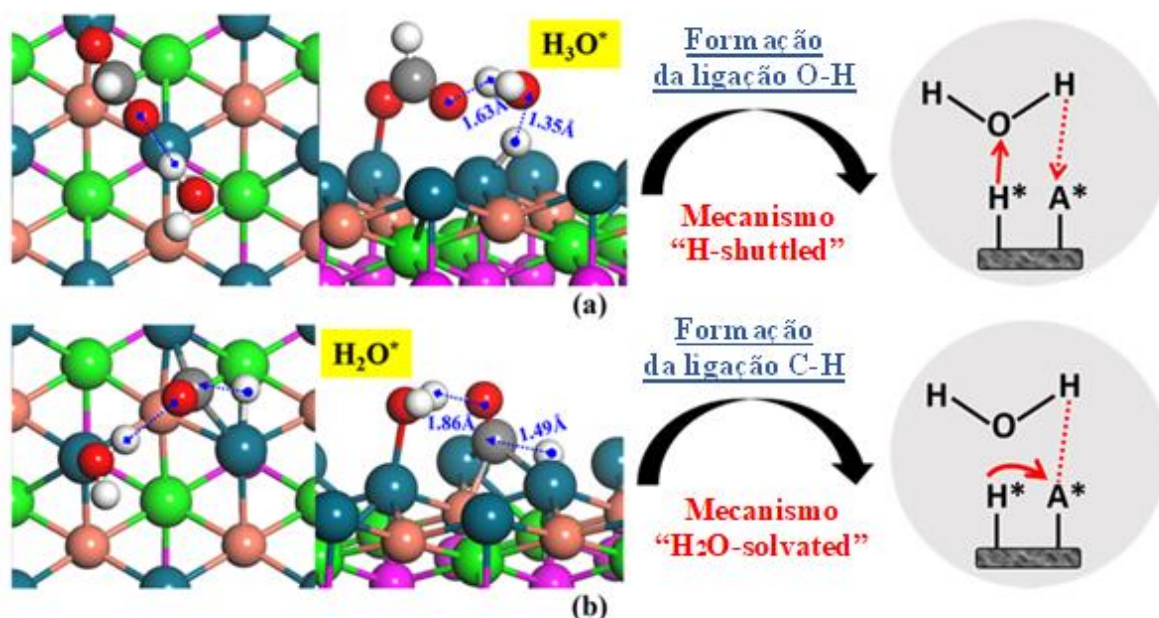
**Fonte:** Adaptado de Sun *et al* (2019)

Os perfis apresentados indicam que a hidrogenação do carbono tende a ocorrer pelo ataque da espécie  $\text{H}^*$ . Em todos os perfis plotados a energia de ativação da hidrogenação do carbono é maior quando a espécie  $\text{H}_2\text{O}^*$  é doadora do hidrogênio. Por outro lado, a água reduziu a energia de hidrogenação do oxigênio das seguintes etapas: (a, b, c, e, f). Analisando o perfil (a) temos que a formação da espécie  $\text{COOH}^*$  hidrogenada pela  $\text{H}_2\text{O}^*$  é a rota mais favorável na primeira hidrogenação na presença de água. Dados cinéticos apresentados por Sun *et al* (2019) indicam que a etapa de formação da carboxila passa de uma energia de ativação de

1,25 eV na reação  $\text{CO}_2^* + \text{H}^* \rightarrow \text{COOH}^* + *$  para um valor próximo de zero quando a fonte de hidrogênio é a água:  $\text{CO}_2^* + \text{H}_2\text{O}^* \rightarrow \text{COOH}^* + \text{OH}^*$ . Por outro lado, a energia de ativação para a formação do formiato passou de 0,49 eV para 0,56 eV na presença de água. Com base nestes dados é possível inferir que a conversão de  $\text{CO}_2$  pode ser maior na presença de água, já que há uma redução significativa da energia de ativação da reação de formação da carboxila, enquanto que o aumento da energia de ativação para a formação do formiato é pouco proeminente.

Empregando-se o método de simulação DFT *calculation*, Nie *et al* (2018) estudaram com detalhe a influência da água em todas as etapas elementares da síntese de metanol sobre PdCu(111) via rota RWGS+CO-hidro e via rota do formiato. Os autores propuseram que a água pode participar na síntese de metanol por meio de dois mecanismos: o mecanismo “*H-shuttled*” e o mecanismo “*H<sub>2</sub>O solvated*”, ambos representados na Figura 41.

**Figura 41** - Descrição dos mecanismos de transferência de hidrogênio “*H-shuttled*” e “*H<sub>2</sub>O solvated*” e ilustração dos intermediários de transição das etapas: (a)  $\text{HCOO}^* \rightarrow \text{HCOOH}^*$  e (b)  $\text{CO}^* \rightarrow \text{HCO}^*$  formados a partir da transferência de hidrogênio pela água por meio do mecanismo *H-shuttled*” e “*H<sub>2</sub>O solvated*”, respectivamente.

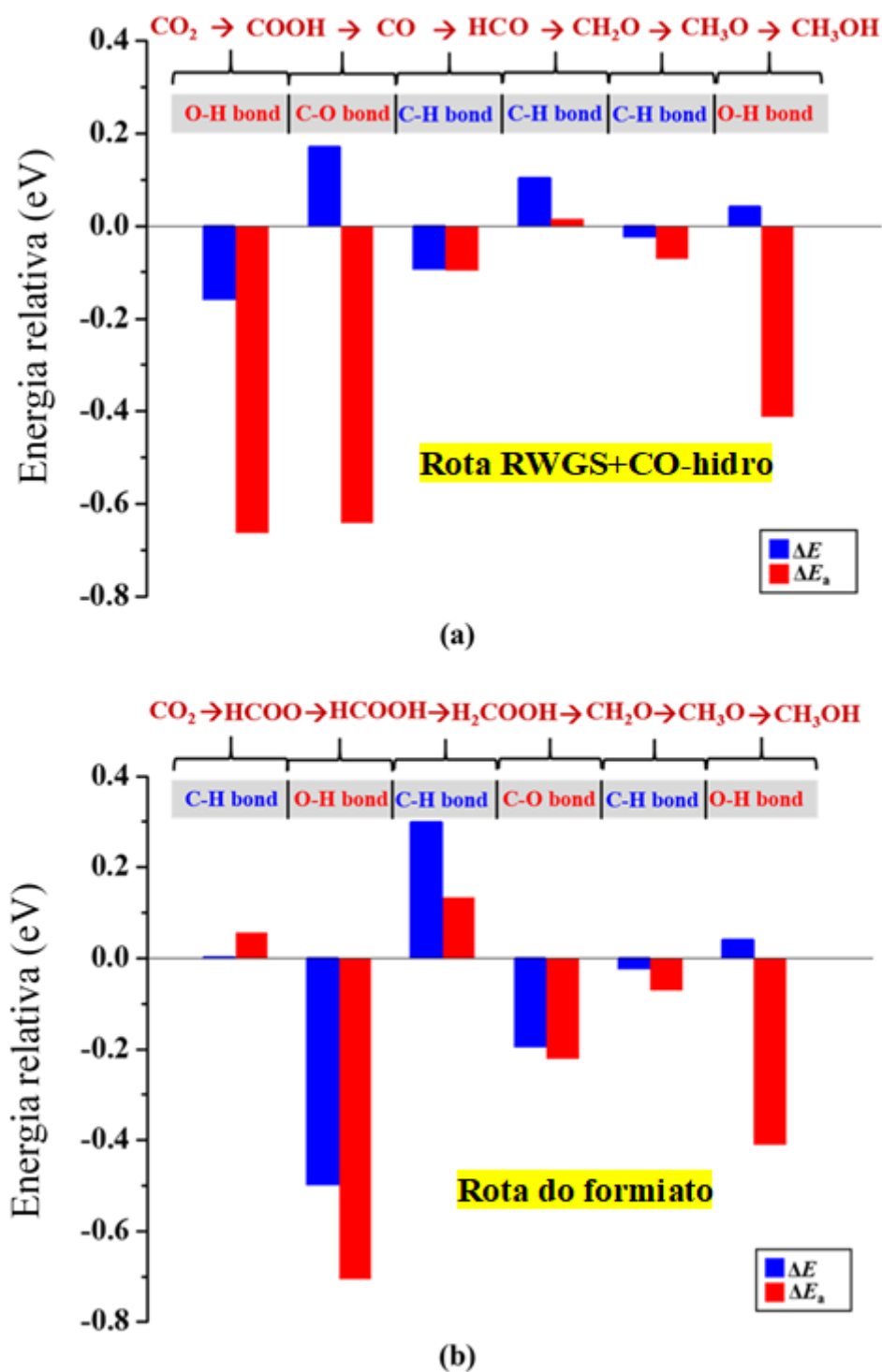


**Fonte:** Adaptado de Nie *et al* (2018)

O mecanismo “*H-shuttled*”, exemplificado na Figura 41(a), é o mesmo descrito anteriormente. Nesse mecanismo, a molécula de água interage com um hidrogênio adsorvido

à superfície ao mesmo tempo em que forma uma ligação O-H com a espécie de carbono adsorvida. Nie *et al* (2018) reportaram que o mecanismo “*H-shuttled*” conduz à formação de ligações O-H (por exemplo,  $\text{HCOO}^* \rightarrow \text{HCOOH}^*$ ) e à quebra de ligações C-O(H) (por exemplo,  $\text{COOH}^* \rightarrow \text{CO}^* + \text{OH}^*$ ). O mecanismo “*H<sub>2</sub>O solvated*” é exemplificado na Figura 41 (b). Nesse mecanismo, a molécula de água solvata o intermediário e a aproximação da mesma leva à hidrogenação direta do intermediário por um hidrogênio adsorvido à superfície. Esse mecanismo está relacionado com a formação de ligações C-H, como por exemplo,  $\text{CO}^* \rightarrow \text{HCO}^*$ . Com base nos mecanismos apresentados, Nie *et al* (2018) estudaram a formação e a quebra de ligações envolvidas em todas as etapas tanto da rota do formiato quanto da rota RWGS+CO-hidro na presença e na ausência de água. Os resultados encontram-se dispostos na Figura 42.

**Figura 42** - Efeito da água nas energias de reação ( $\Delta E$ ) e na energia de ativação ( $\Delta E_a$ ) para cada uma das etapas elementares da síntese de metanol via (a) rota RWGS+CO-hidro e (b) rota do formiato.



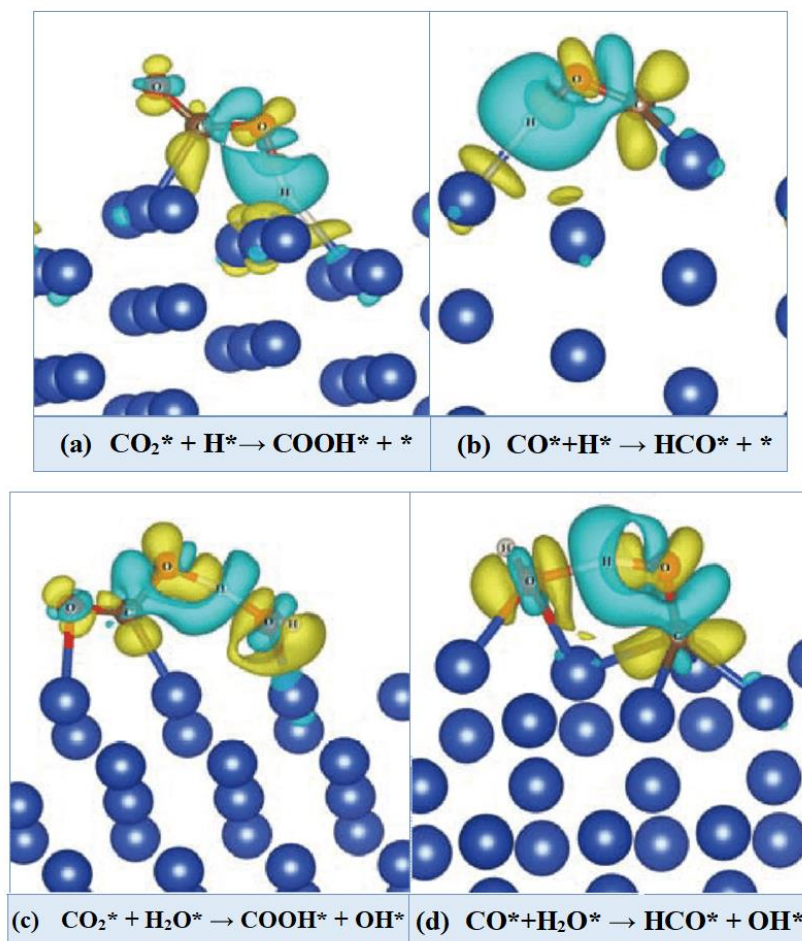
Fonte: Adaptado de Nie *et al* (2018)

Os dados apresentados na Figura 42 apresentam a variação nas energias de reação para

cada uma das etapas elementares da síntese de metanol. As barras na cor azul representam a diferença de energia envolvida na formação ou rompimento de ligações na presença de água (em relação à ausência de água), já as barras na cor vermelha indicam a diferença de energia de ativação do sistema com água e sem água. Na rota da RWGS+CO-hidro a influência da água na formação de ligações C-H é negligenciável. Por outro lado, a formação de ligações O-H e a quebra da ligação C-O(H) da carboxila são favorecidas na presença de água. Na rota do formiato pode-se observar que a presença de água também favorece principalmente a hidrogenação do oxigênio e a quebra da ligação C-O.

Esses resultados concordam com àqueles apresentados por Zhao *et al* (2011) e Sun *et al* (2019), que analisaram a influência da água na síntese de metanol sobre Cu(111) e Cu(211), respectivamente. Ambos os estudos concluíram que a principal influência da água na síntese de metanol está relacionada à sua capacidade de reduzir a energia de ativação da hidrogenação do oxigênio do CO<sub>2</sub>\*. Nesse sentido, Nie *et al* (2018) e Sun *et al* (2019) supuseram que a hidrogenação do oxigênio é eletronicamente mais sensível do que a hidrogenação do carbono e realizaram estudos de densidade de carga nas espécies de transição envolvidas na reação a fim de analisar as transferências de elétrons envolvida nessa etapa. Sun *et al* (2019) empregaram o método teórico de análise *diferencial charge*. Os resultados obtidos estão apresentados na representação da Figura 43.

**Figura 43** - Representação 3D da densidade diferencial de carga dos intermediários de transição formados a partir da hidrogenação do  $\text{CO}_2^*$  (a) pela espécie  $\text{H}^*$  ou (b) pela espécie  $\text{H}_2\text{O}^*$  e pela hidrogenação do  $\text{CO}^*$  (c) pela espécie  $\text{H}^*$  ou (d) pela espécie  $\text{H}_2\text{O}^*$ . Volumes representados em amarelo identificam regiões ricas em elétrons; volumes representados em azul-claro identificam regiões pobres em elétrons. As esferas nas cores azul, marrom, vermelha e branca representam, respectivamente, os átomos de Cu, C, O e H.



Fonte: Adaptado de Sun *et al* (2019)

As Figura 43 (a) e (c) comparam a densidade eletrônica das espécies intermediárias oriundas da hidrogenação do oxigênio do  $\text{CO}_2$  com  $\text{H}^*$  ou com  $\text{H}_2\text{O}^*$ , respectivamente. Assim como descrito para o  $\text{CO}_2$ , as Figura 43 (b) e (d) indicam a densidade eletrônica dos intermediários formados a partir da hidrogenação do  $\text{CO}$  pelo  $\text{H}^*$  ou pela  $\text{H}_2\text{O}^*$ , respectivamente. Os resultados apresentados indicam que a densidade eletrônica da ligação C-O (tanto do  $\text{CO}^*$  quanto do  $\text{CO}_2^*$ ) na vizinhança de um hidrogênio (tanto da espécie  $\text{H}^*$  quanto da espécie  $\text{H}_2\text{O}^*$ ) é enfraquecida, sugerindo que o hidrogênio é capaz de ativar essa ligação. Esse fenômeno pode ser identificado observando-se a formação de regiões na cor azul-claro (regiões pobres em elétrons) entre as ligações C-O. Esse resultado indica que quando a espécie

de carbono e oxigênio interage com o hidrogênio, a estabilidade da ligação C-O é reduzida. Outro ponto interessante é que quando o  $H^*$  é a fonte de hidrogênio uma parte dos elétrons flui de volta para os átomos de cobre do suporte, enquanto que, se a  $H_2O^*$  é a fonte de hidrogênio, os elétrons fluem preferencialmente para o  $CO_2^*$  e não retornam à superfície. Adicionalmente, é possível observar que, para ambos os intermediários, entre a ligação do hidrogênio da água e o oxigênio do  $CO_2^*$ , há a formação de uma região rica em elétrons. Esse fenômeno pode ser averiguado através da identificação de uma região de cor amarela entre a ligação O-H nas Figura 43(c) e (d). Essa alta densidade de elétrons pode promover a formação da ligação O-H. Sun *et al* (2019) dissertam que a redução da barreira de ativação da hidrogenação do oxigênio por meio da transferência de hidrogênio pela água provavelmente ocorre devido ao favorecimento da formação da ligação O-H.

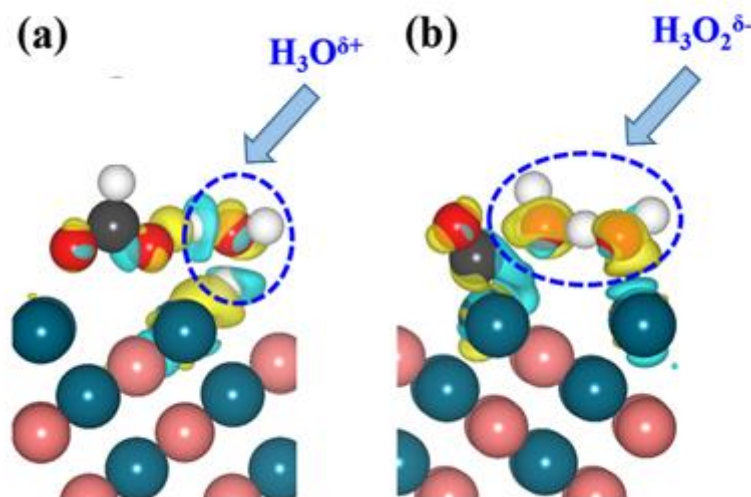
Dois mecanismos de transferência de hidrogênio da água para o intermediário de carbono sobre PdCu(111) foram propostos por Nie *et al* (2018): o mecanismo “*H-shuttled*” já identificado na Figura 41 (a) mecanismo “*H<sub>2</sub>O solvated*” descrito na Figura 41 (b). Com o objetivo de entender a influência da água em nível eletrônico-estrutural, os autores conduziram investigações acerca da densidade de carga das principais espécies intermediárias em seus estados de transição. Os resultados obtidos por DFT *calculation* encontram-se sintetizados na Tabela 3 e na Figura 44.

**Tabela 3** - Densidade de carga das principais espécies intermediárias na ausência e na presença de água.  $\Delta^*$  representa as espécies formadas nas reações descritas (exceto  $H_2O^*$  e  $OH^*$ ), por exemplo, na reação  $COOH^* + * \rightarrow CO^* + OH^*$ ,  $\Delta^*$  representa a espécie  $CO^*$ .

Formação da ligação O-H	sem H <sub>2</sub> O		com H <sub>2</sub> O	
	H*	$\Delta^*$	H <sub>3</sub> O*	$\Delta^*$
$HCOO^* + H^* \rightarrow HCOOH^* + *$	0,16	-0,57	0,41	-0,69
$CH_3O^* + H^* \rightarrow CH_3OH^* + *$	0,13	-0,50	0,55	-0,96
$CO_2^* + H^* \rightarrow COOH^* + *$	0,19	-0,50	0,36	-0,58
$OH^* + H^* \rightarrow H_2O + *$	0,02	-0,46	0,24	-0,58
Quebra da ligação C-O(H)	sem H <sub>2</sub> O		com H <sub>2</sub> O	
	H*	$\Delta^*$	H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> *	$\Delta^*$
$H_2COOH^* + * \rightarrow CH_2O^* + OH^*$	-0,45	-0,08	-0,48	-0,08
$COOH^* + * \rightarrow CO^* + OH^*$	-0,39	-0,13	-0,47	-0,11

Fonte: Adaptado de Nie *et al* (2018)

**Figura 44** - Densidade eletrônica dos intermediários de transição formados na presença de água nas etapas (a)  $\text{HCOO}^* \rightarrow \text{HCOOH}^*$  e (b)  $\text{COOH}^* \rightarrow \text{CO}^* + \text{OH}^*$ . Volumes representados em amarelo identificam regiões ricas em elétrons; volumes representados em azul-claro identificam regiões pobres em elétrons. As esferas nas cores azul, marrom, cinza, vermelha e branca representam, respectivamente, os átomos de Pd, Cu, C, O e H.



Fonte: Adaptado de Nie *et al* (2018)

A Figura 44 (a) descreve a formação da ligação O-H oriunda da hidrogenação da espécie  $\text{HCOO}^*$  pelo mecanismo “*H-shuttled*”. Nesse mecanismo, em concomitância à formação da ligação O-H há a formação do intermediário de transição  $\text{H}_3\text{O}^{\delta+}$ , esse intermediário é formado devido à interação da molécula de água livre com um hidrogênio adsorvido à superfície. As energias envolvidas na formação de ligações O-H e a estabilidade do intermediário tanto na ausência como na presença de água, encontram-se dispostas na Tabela 3. Os dados da Tabela 3 apresentam os valores das cargas parciais das espécies envolvidas na reação descrita, por exemplo, na primeira linha da tabela tem-se a reação  $\text{HCOO}^* + \text{H}^* \rightarrow \text{HCOOH}^*$ . Quando o formiato é hidrogenado pelo  $\text{H}^*$ , o intermediário de transição apresenta duas regiões, a região onde de fato está ocorrendo a interação O-H e a região onde essa interação não está ocorrendo diretamente. De acordo com os dados da Tabela 3, na região em que está havendo a formação da ligação O-H, o hidrogênio apresenta carga parcial positiva igual a +0,16, ou seja,  $\text{H}^{+0,16}$ . A segunda região do intermediário apresenta uma carga parcial de -0,57, ou seja, no momento da hidrogenação o intermediário formiato está na forma  $\text{HCOO}^{-0,57}$ . Para essa mesma reação, quando a hidrogenação do oxigênio é realizada pela água, há a formação do intermediário de transição  $\text{H}_3\text{O}^{+0,41}$  e da espécie  $\text{HCOO}^{-0,69}$ . Analisando-se os dados apresentados é possível observar que todas as espécies hidrogenadas

por meio da transferência de hidrogênio pela água, apresentam uma maior densidade eletrônica do que aquelas hidrogenadas pela espécie  $H^*$ . Nie *et al* (2018) discorrem que a redução da entalpia da hidrogenação do oxigênio quando a água é a espécie doadora de oxigênio provavelmente decorre da transferência de elétrons entre a água e o intermediário de carbono. Em especial, pelos resultados da Figura 44(a) pode-se observar a formação de uma região rica em elétrons em dois pontos: (i) entre o hidrogênio da molécula de água e o oxigênio do formiato, essa alta densidade de elétrons age favoravelmente à formação da ligação O-H e (ii) entre a molécula de água e a superfície, essa densidade de elétrons aumenta a interação adsorbato-superfície e é responsável pela estabilização dos intermediários.

A Figura 44 (b) ilustra a hidrogenação do  $CO_2^*$  à carboxila ( $COOH^*$ ) seguida pela quebra da ligação C-O(H). Nesse mecanismo, a quebra da ligação C-O(H) leva à formação da espécie de transição  $H_3O_2^{\delta-}$ . Os dados apresentados na Tabela 3 indicam que a espécie  $H_3O_2^{\delta-}$  mais rica em elétrons quando comparada ao  $OH^*$  no momento da quebra. Entretanto, o intermediário de carbono hidrogenado pela água apresenta carga parcial com valor igual (no caso do  $CH_2O^*$ ) ou superior (no caso do  $CO^*$ ). A formação de espécies com menor densidade eletrônica, nesse caso, é esperada, já que devido à quebra da ligação C-O(H), uma grande quantidade de elétrons é transportada pelo oxigênio. Esse fenômeno pode ser verificado através da identificação de volumes de cor amarela ao redor dos átomos de oxigênio do  $H_3O_2^{\delta-}$  [Figura 44(b)]. Nie *et al* (2018) aponta que tanto o intermediário  $H_3O_2^{\delta-}$  quanto o  $CO^*$  recebem elétrons da superfície (transferência caracterizada pela formação de regiões de cor azul-claro abaixo de ambas as espécies). Essa transferência de elétrons facilita o rompimento da ligação C-O(H) e, conseqüentemente, reduz sua energia de ativação.

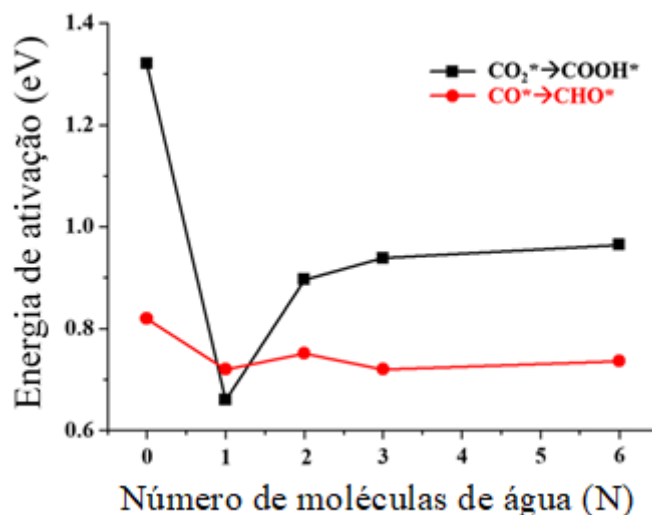
Desse modo, de acordo com os resultados apresentados, pode-se inferir que a interação da água com os principais intermediários da síntese de metanol está relacionada à transferência de elétrons da água para esses intermediários. Essa transferência de elétrons promove a formação da ligação O-H e o rompimento da ligação C-O(H), reduzindo as energias de ativação de ambos os processos.

### 3.3.3 Influência da Concentração de Água na Síntese de Metanol

Nie *et al* (2018) também analisaram a influência da concentração de água na promoção das etapas:  $CO_2^* \rightarrow COOH^*$  e  $CO^* \rightarrow HCO^*$ . Os autores adicionaram uma, duas, três, quatro, cinco e seis moléculas de água próximas ao adsorbato carbonatado e determinaram a energia

mínima de hidrogenação da espécie  $\text{CO}_2^*$  a partir do desenvolvimento do mecanismo “*H-shuttled*” e do  $\text{CO}^*$  por meio do mecanismo “*H<sub>2</sub>O-solvated*”. Os resultados obtidos encontram-se disposto na Figura 45.

**Figura 45** - Energia de ativação para a hidrogenação do  $\text{CO}_2^*$  a  $\text{COOH}^*$  e do  $\text{CO}^*$  a  $\text{HCO}^*$  em função do número de moléculas de água próximas à espécie carbonatada.

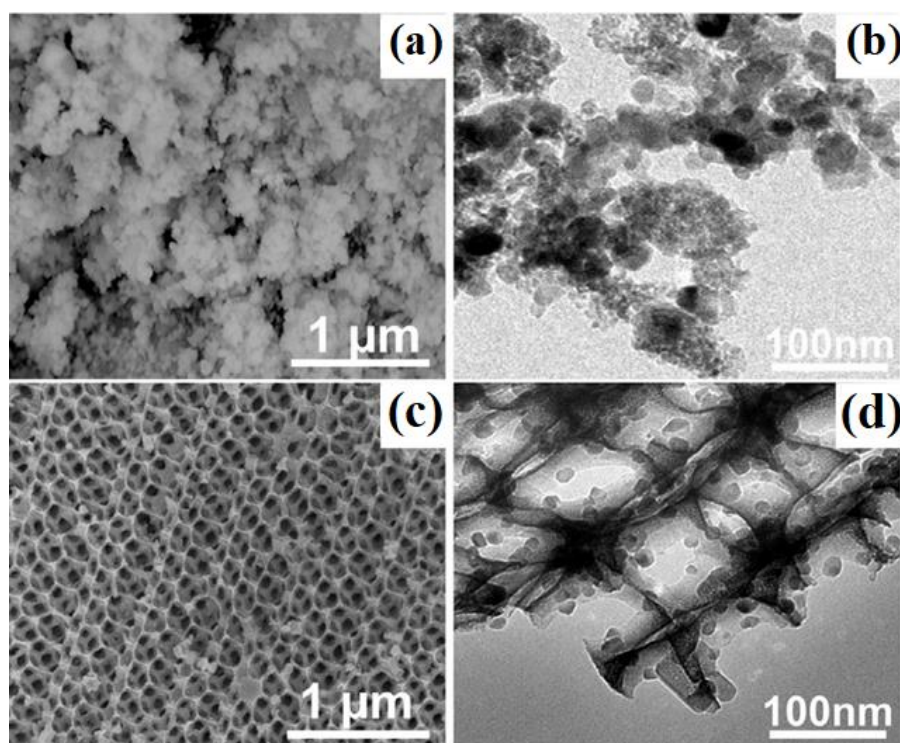


Fonte: Adaptado de Nie *et al* (2018)

Com base nos resultados apresentados na Figura 45, pode-se observar que a transferência de hidrogênio pela água favorece a formação do intermediário carboxila nos seis cenários analisados. O menor valor de energia de ativação ocorre na presença de uma molécula de água. A hidrogenação do  $\text{CO}^*$ , por outro lado, apresenta um comportamento quase estável, ou seja, como já discorrido, a hidrogenação por transferência de hidrogênio pela água destacadamente favorece a formação de ligações O-H e o rompimento da ligação C-O(H), todavia não favorece significativamente a formação de ligações C-H.

Wang *et al* (2020) investigaram a síntese de metanol a partir hidrogenação do  $\text{CO}_2$  sob diferentes condições de temperatura e pressão sobre catalisadores Cu-ZnO-ZrO<sub>2</sub>/M-CZZ sintetizados pelo método *coloidal crystal template* e compararam os resultados com àqueles obtidos empregando-se catalisadores convencionais Cu-ZnO-ZrO<sub>2</sub>/C-CZZ sintetizados pelo método de co-precipitação. Os diferentes métodos de síntese resultaram em distintas características estruturais nos catalisadores. Posteriormente, essas características mostraram-se essenciais no processo de difusão da água entre os poros do catalisador. A Figura 46 mostra resultados obtidos em algumas análises de caracterização dos catalisadores empregados.

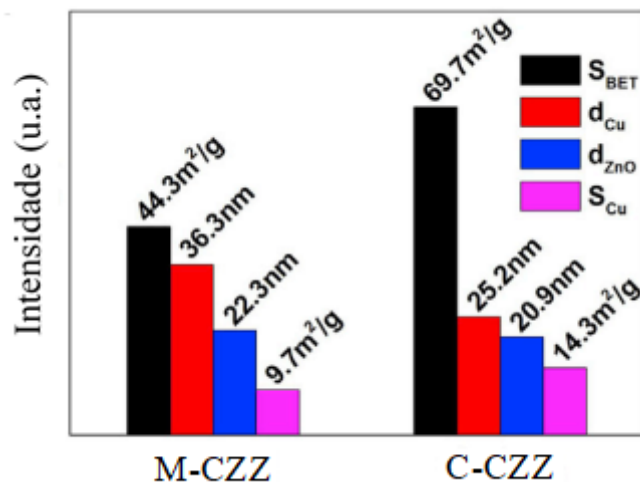
**Figura 46** - Imagens de caracterização estrutural por diferentes técnicas: (a) MEV do material C-CZZ; (b) TEM do material C-CZZ; (c) MEV do material M-CZZ; (d) TEM do material M-CZZ.



**Fonte:** Adaptado de Wang *et al* (2020)

Os resultados obtidos nas análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia eletrônica de transmissão (MET) estão expressos, respectivamente, nas Figura 46 (a) e (b) para o catalisador C-CZZ e nas Figura 46 (c) e (d) para o catalisador M-CZZ. Analisando-se as imagens apresentadas é possível observar que o catalisador M-CZZ possui uma estrutura 3D periódica com poros de diâmetro médio de  $120 \pm 10$  nm. Essa estrutura periódica não foi encontrada para o catalisador C-CZZ. Os autores também aferiram as áreas superficiais do catalisador e da fase ativa, assim como os diâmetros de partícula do cobre e do ZnO para cada um dos materiais. Esses resultados encontram-se dispostos na Figura 47.

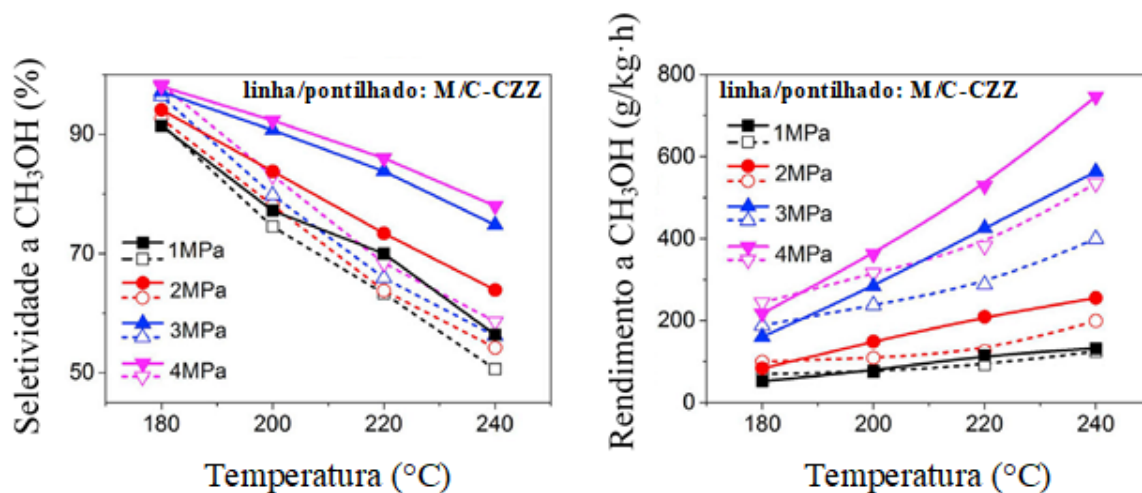
**Figura 47** - Área superficial ( $S_{\text{BET}}$ ); diâmetro de partícula de cobre ( $d_{\text{Cu}}$ ); diâmetro de partícula do ZnO ( $d_{\text{ZnO}}$ ) e superfície de cobre ( $S_{\text{Cu}}$ ) dos materiais M-CZZ e C-CZZ.



Fonte: Adaptado de Wang *et al* (2020)

Os resultados apresentados confirmam que os diferentes métodos de síntese empregados levaram à formação de materiais com características texturais distintas. Dos dados apresentados na Figura 47 é possível observar que a área superficial do material C-CZZ apresenta um valor bem superior àquela encontrada para o material M-CZZ. O tamanho da partícula de cobre é menor no material C-CZZ e, como consequência, a área superficial de cobre também é maior. Valores de seletividade a metanol (%) e a quantidade de metanol produzida para cada kg de catalisador em uma hora (g/kg.h) sob diferentes condições de pressão (1-4 MPa) e temperatura (180-240 °C) encontram-se registrados na Figura 48.

**Figura 48** - Produção de metanol sob diferentes condições de operação sobre M-CZZ e C-CZZ. (a) Seletividade a metanol e (b) velocidade espacial da produção de metanol nas condições especificadas. As linhas cheias representam a síntese sobre o catalisador M-CZZ e as linhas tracejadas referem-se à síntese sobre o catalisador C-CZZ.

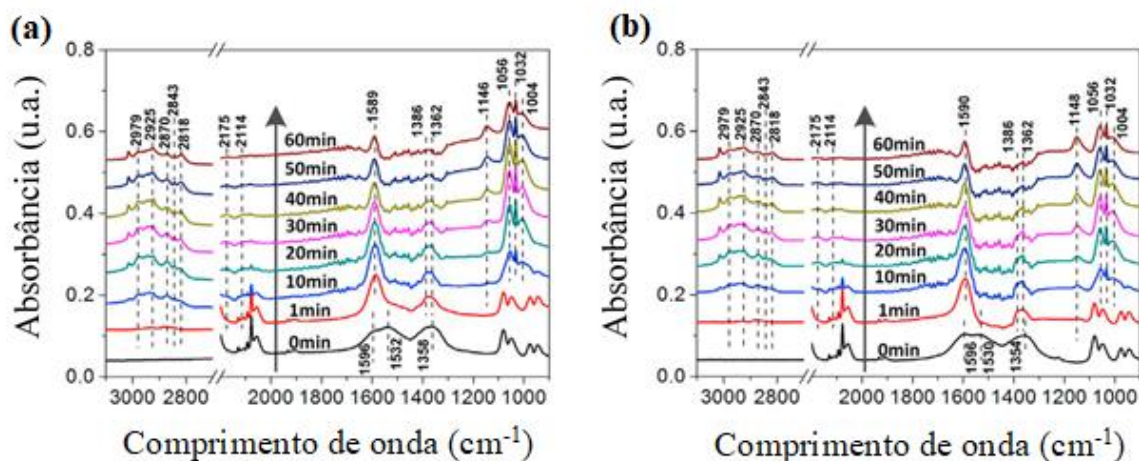


Fonte: Adaptado de Wang *et al* (2020)

Como esperado, os resultados mostram que a seletividade a metanol é decrescente com o aumento da temperatura e é crescente com o aumento da pressão. É interessante observar que em todos os pontos analisados, a seletividade a metanol é maior para o catalisador M-CZZ. Com relação aos valores de STY (*space time yield*), é possível observar seu aumento tanto com o aumento da pressão como da temperatura e, como anteriormente, os valores de conversão são maiores para o catalisador M-CZZ em todos os pontos analisados. De acordo com Wang *et al* (2020), a estrutura 3D periódica provavelmente é a principal característica responsável pela superioridade do catalisador M-CZZ na condução da síntese de metanol.

Visando entender o mecanismo da reação sobre os materiais analisados, Wang *et al* (2020) empregaram a técnica *in situ* de espectroscopia de refletância difusa no infravermelho com transformada de Fourier (DRIFTS) e analisaram a formação dos intermediários na superfície dos materiais *in situ* ao longo da síntese. Inicialmente, a alimentação consistiu em CO<sub>2</sub> puro e foi trocada para H<sub>2</sub> após a saturação da superfície. O início da alimentação de H<sub>2</sub> ocorreu em  $t = 0$  min. Os resultados obtidos para os catalisadores C-CZZ e M-CZZ nas condições de 220°C e 3,0 MPa encontram-se dispostos nas Figura 49 (a) e (b), respectivamente.

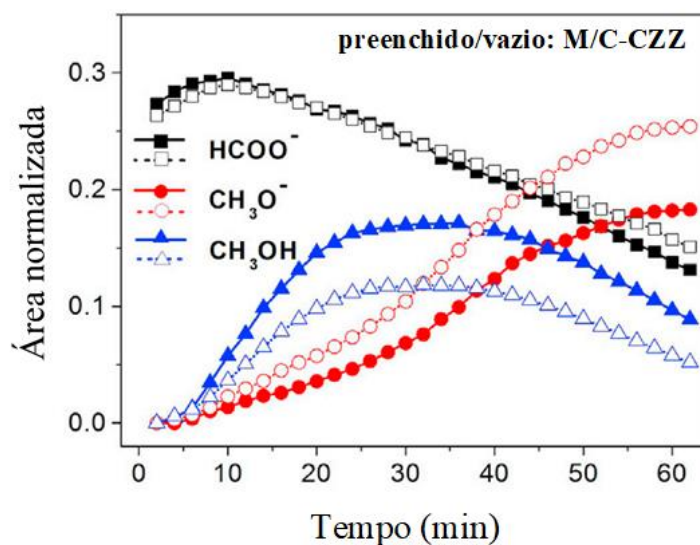
**Figura 49** - Evolução da formação de intermediários da síntese de metanol sobre (a) M-CZZ e (b) C-CZZ. Resultados obtidos por meio da técnica in situ de espectroscopia de refletância difusa no infravermelho com transformada de Fourier (DRIFTS) sob as condições de síntese de 220°C e 3,0 MPa com alimentação composta por CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>.



Fonte: Adaptado de Wang *et al* (2020)

De acordo com a Figura 49, os resultados da análise de DRIFTS são semelhantes. Antes da troca da alimentação para H<sub>2</sub>, apenas espécies carbonato foram identificadas, especificamente carbonato monodentado (m-CO<sub>3</sub><sup>-2</sup>) – pico ≈ 1532 cm<sup>-1</sup> e bidentado (b-CO<sub>3</sub><sup>-2</sup>) – picos ≈ 1596 e 1358 cm<sup>-1</sup>. Um minuto após a mudança na composição da alimentação, as espécies carbonato desapareceram muito rapidamente, junto com o aparecimento da espécie formiato (1589 cm<sup>-1</sup>, 1386 cm<sup>-1</sup> e 1362 cm<sup>-1</sup>). Essa sequência indica que o formiato provavelmente é formado a partir da reação dos carbonatos com a espécie H\*. Após dez minutos, a análise indica a formação da espécie metóxi (CH<sub>3</sub>O\*) - ≈ 1146 cm<sup>-1</sup> e a formação de metanol (≈ 2979 cm<sup>-1</sup>, 2925 cm<sup>-1</sup>, 2870 cm<sup>-1</sup>, 2843 cm<sup>-1</sup>, 2818 cm<sup>-1</sup>, 1056 cm<sup>-1</sup>, 1032 cm<sup>-1</sup>, 1004 cm<sup>-1</sup>). A evolução das concentrações das espécies formiato (HCOO<sup>-</sup>), metóxi (CH<sub>3</sub>O<sup>-</sup>) e metanol (CH<sub>3</sub>OH) ao longo do tempo pode ser verificada na Figura 50.

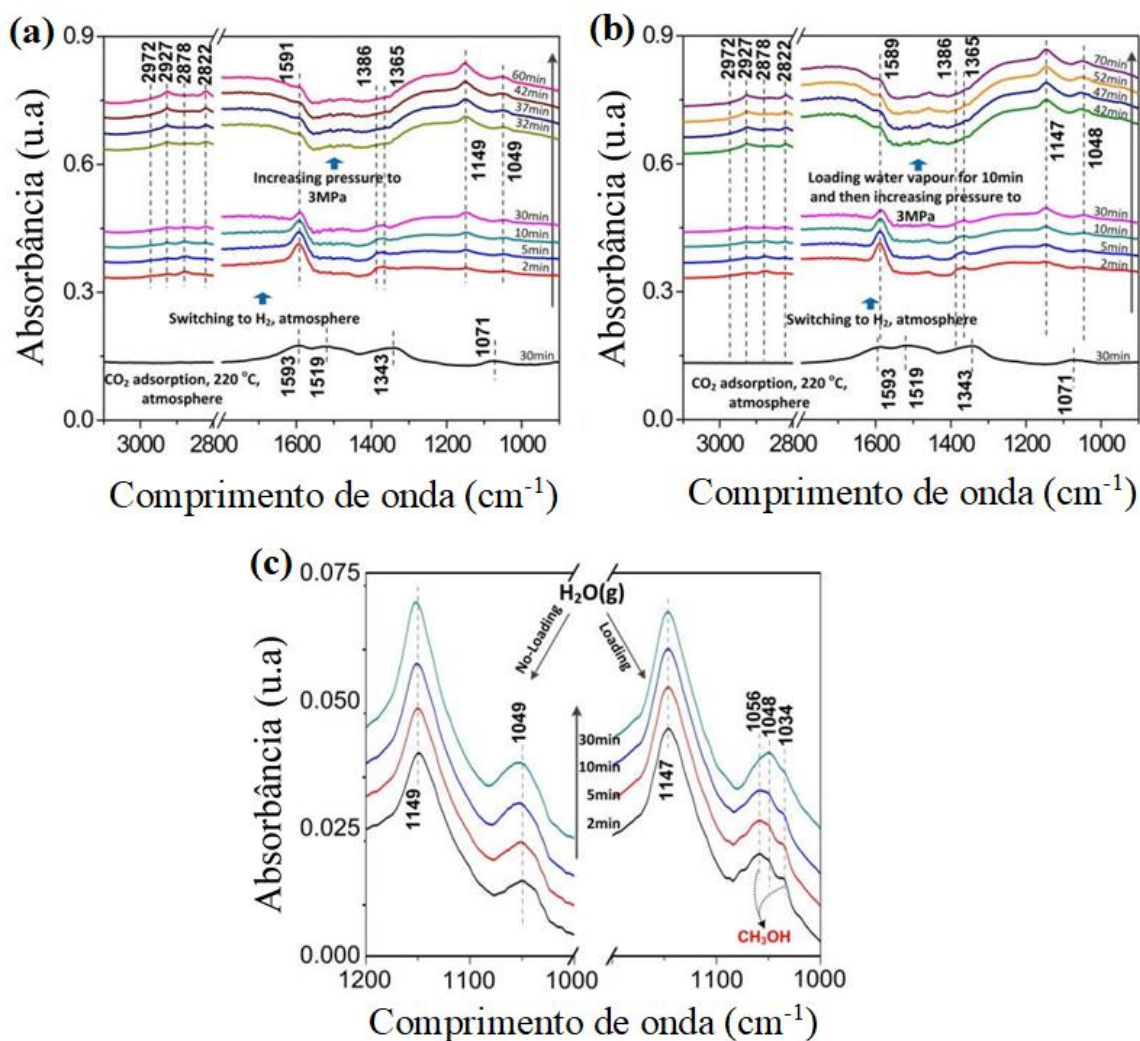
**Figura 50** – Evolução das concentrações das espécies formiato ( $\text{HCOO}^-$ ), metóxi ( $\text{CH}_3\text{O}^-$ ) e metanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) sobre a superfície do M-CZZ (linhas cheias) e C-CZZ (linhas pontilhadas) ao longo do tempo.



Fonte: Adaptado de Wang *et al* (2020)

De acordo com os dados apresentados na Figura 50, a concentração do formiato cresce no início da reação e, a partir de dez minutos, decresce ao longo do tempo. Esse comportamento pode ser atribuído à hidrogenação do carbonato após o início da alimentação com  $\text{H}_2$  e, mais adiante, ao aparecimento e aumento da espécie metóxi, resultado que concorda com a hipótese de formação do metóxi a partir da hidrogenação do formiato. Entretanto, é interessante observar que a curva da concentração do metóxi mantém um comportamento de crescimento ao longo de todo o período analisado. Em geral, é apontado na literatura que a espécie  $\text{CH}_3\text{O}^*$  é o último intermediário da síntese de metanol a partir da hidrogenação de  $\text{CO}$  ou  $\text{CO}_2$ . Entretanto, a comparação entre os comportamentos das curvas de produção do metóxi e do metanol coloca em dúvida o mecanismo  $\text{HCOO}^* \rightarrow \text{CH}_3\text{O}^* \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}$ , em que a hidrogenação do metóxi ocorre pela espécie  $\text{H}^*$ . Nesse sentido, foram realizados experimentos a fim de determinar se a água promove a síntese de metanol por meio da hidrogenação do metóxi. Os resultados obtidos para o catalisador M-CZZ com e sem a adição de água estão dispostos na Figura 51.

**Figura 51** - Espectros obtidos pela técnica de DRIFTS in situ para a síntese de metanol a 220°C sobre M-CZZ. Inicialmente, o processo ocorre sob pressão atmosférica com alimentação exclusiva de CO<sub>2</sub> por 30 min seguida pela troca de alimentação de CO<sub>2</sub> para H<sub>2</sub>. 30 min após essa troca de alimentação para o sistema (a) há o aumento da pressão até 3,0 MPa sem alteração da composição da alimentação, para o sistema (b) há o aumento da pressão para 3,0 MPa acompanhada da adição de H<sub>2</sub>O à alimentação. Em (c), são destacados os picos relativos à detecção de metanol na ausência e na presença de água.



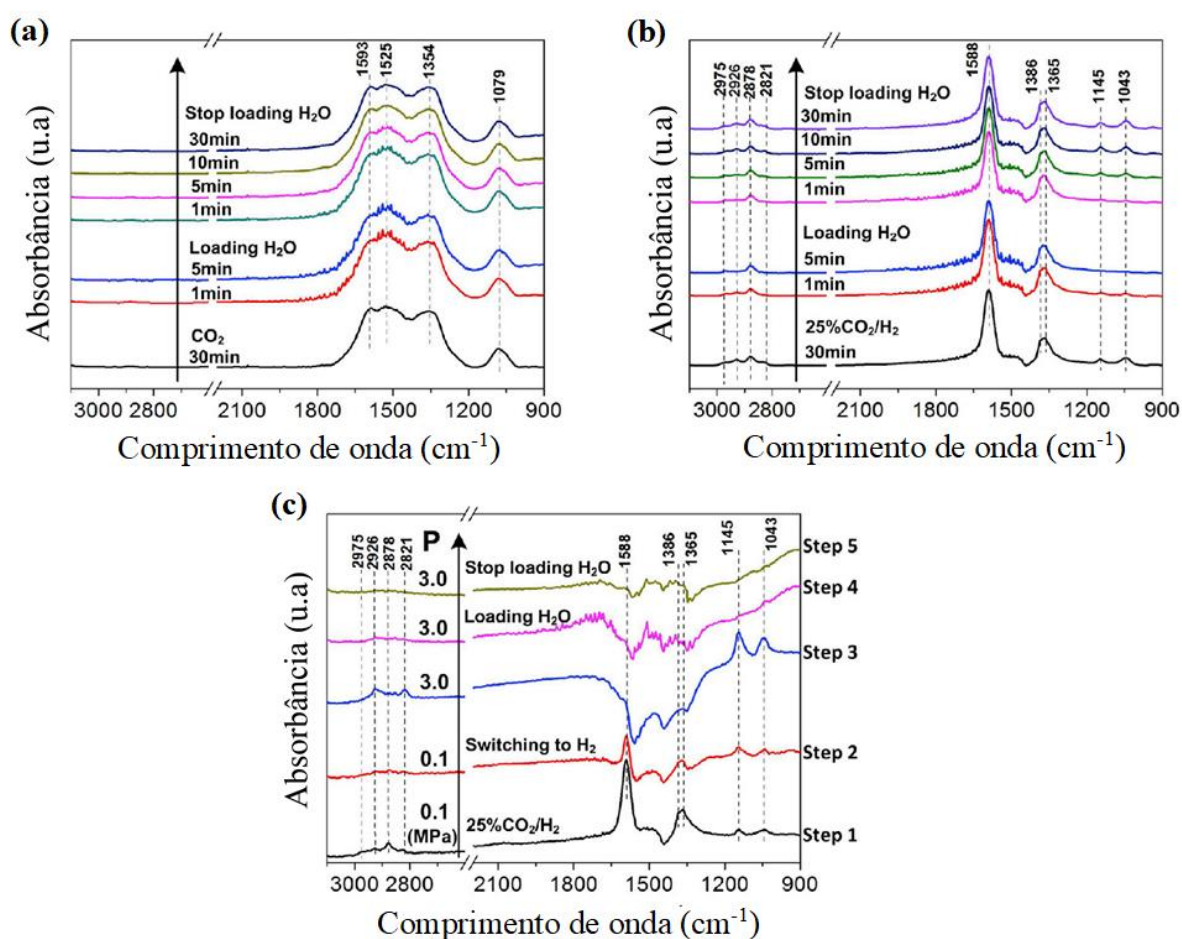
Fonte: Adaptado de Wang *et al* (2020)

Das Figura 51 (a) e (b) podemos observar que em ambas as condições houve a formação das espécies formiato e metóxi quando a alimentação é trocada para H<sub>2</sub>. Quando a pressão é aumentada para 3,0 MPa a formação da espécie metóxi aumenta, mas a produção do metanol não acompanha esse crescimento. Na Figura 51 (c) pode-se observar que quando há a adição de água ao sistema, a síntese de CH<sub>3</sub>OH pode ser detectada, esse resultado sugere que a hipótese de que o metanol é favoravelmente formado pela transferência de hidrogênio da água para o

$\text{CH}_3\text{O}^*$  deve ser considerada. Esses resultados concordam com aqueles apresentados por Nie *et al* (2018) e Sun *et al* (2019), em que os autores encontraram que a hidrogenação do metóxi pela água é cineticamente mais favorável quando comparada ao processo de hidrogenação pelo  $\text{H}^*$ .

A formação de intermediários em diferentes atmosferas com e sem a presença de água pode ser analisada com mais detalhes a partir dos resultados apresentados na Figura 52.

**Figura 52** - Espectros obtidos pela técnica de DRIFTS in situ, mostrando a evolução dos intermediários da síntese de metanol na presença de vapor de água a  $220^\circ\text{C}$  em diferentes valores de pressão e composição de alimentação.



Fonte: Adaptado de Wang *et al* (2020)

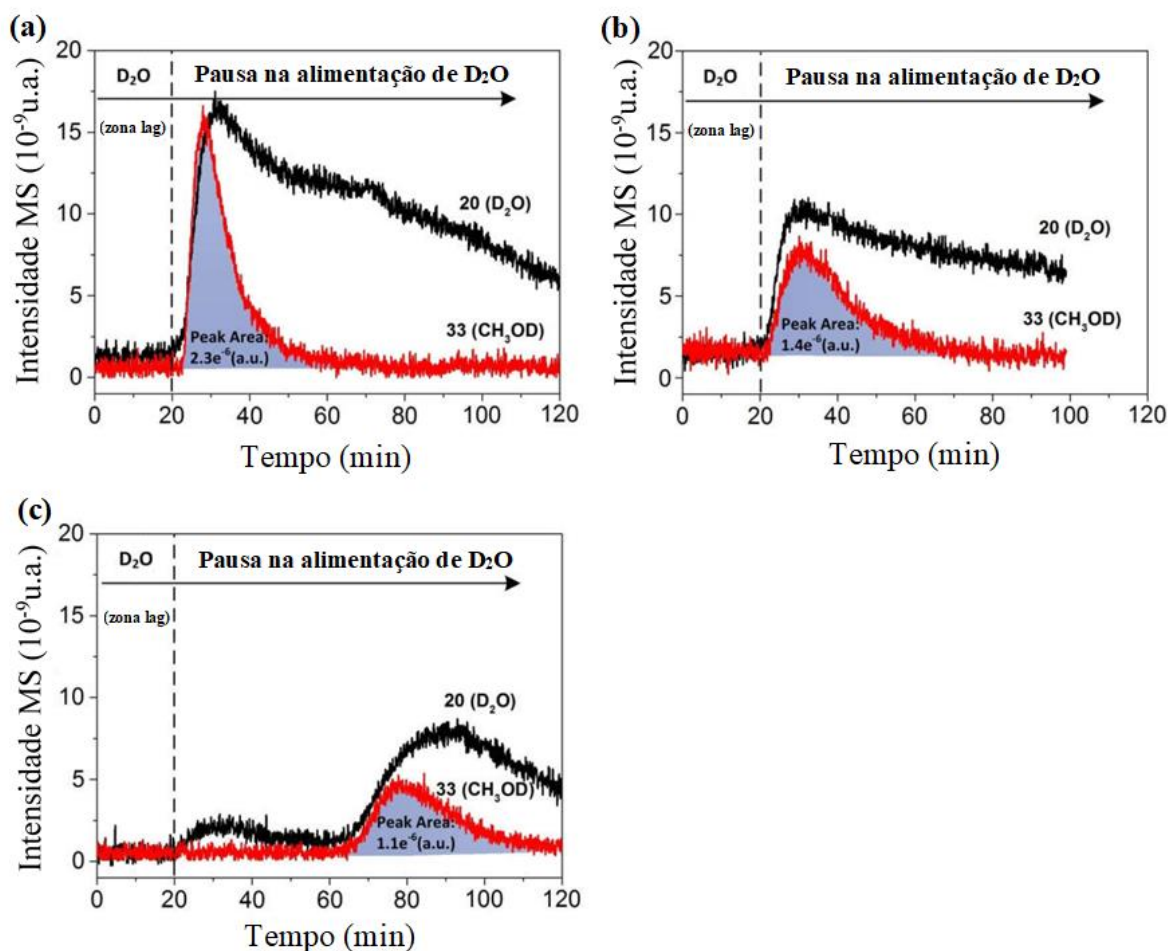
Na Figura 52 (a) nota-se que a presença de água não alterou a intensidade dos picos característicos do carbonato. Portanto, pode-se inferir que a água não reage com os carbonatos da superfície. Na Figura 52 (b) observa-se que, na presença de água, os picos característicos do formiato permanecem constantes. Entretanto, os picos da espécie metóxi desaparecem e voltam

a reaparecer quando a alimentação de  $H_2O$  é interrompida. Nos resultados expressos na Figura 52 (c) é possível verificar que ao trocar a alimentação de  $CO_2+H_2$  para  $H_2$  puro e ajustar a pressão de 0,1 para 3,0 MPa, as espécies formiato são convertidas em metóxi, que desaparecem rapidamente na presença de vapor de água e permanecem ausentes após a interrupção da alimentação de água. Os resultados apresentados sustentam a hipótese de que a água está envolvida na hidrogenação direta do  $CH_3O^*$ .

Após o consumo do formiato observa-se um acúmulo do metóxi. Esse processo pode vir a ocorrer devido à ausência de  $H_2O^*$  disponível para a reação de hidrólise. Nesse aspecto, os autores conduziram uma análise de DRIFTS a fim de determinar a influência da difusão da água na síntese de metanol para ambos os catalisadores. A análise consistiu em passar uma corrente de vapor de água numa concentração de 2,0 mol %  $H_2O/He$  até a saturação do sistema e, então, trocar a alimentação para He puro por 20 min. Os resultados obtidos indicaram que a dessorção e a difusão da água no catalisador M-CZZ é melhor do que no C-CZZ. Embora a área superficial do catalisador M-CZZ apresente um valor muito menor quando comparado à área da estrutura C-CZZ (vide resultado na Figura 47), a evolução na produção dos intermediários são semelhantes, ou seja, a síntese de metanol em ambos ocorre através do mesmo mecanismo. Em posse desses resultados é possível inferir que o maior valor de atividade encontrado para a estrutura M-CZZ provavelmente está relacionado apenas com a melhor difusão da água nessa estrutura.

Com o objetivo de confirmar essa hipótese, Wang *et al* (2020) determinaram a hidrofiliabilidade de ambos os catalisadores e compararam o processo de hidrogenação do metóxi sobre M-CZZ, C-CZZ e sobre C-CZZ-modificado com Zeolita 3A. A Zeolita 3A é um suporte poroso com propriedades altamente hidrofílicas, ou seja, ela possui uma alta afinidade pela água. Se a difusão da água entre os poros do suporte tiver um papel relevante na síntese de metanol, então a Zeolita 3A dificultará o encontro entre a água e o metóxi, ou seja, nesse caso a difusão da água será o fator limitante da síntese. A fim de verificar os pontos levantados, Wang *et al* (2020) passaram uma corrente de  $D_2O$  puro sobre as três superfícies saturadas apenas com o intermediário metóxi. Os resultados encontrados estão dispostos na Figura 53.

**Figura 53** - Resultados da análise de espectrometria de massa na saída do reator após a passagem de vapor de água deuterada ( $D_2O$ ) através do leito catalítico saturado com a espécie  $CH_3O^*$ . Os três catalisadores empregados foram (a) M-CZZ; (b) C-CZZ; (c) CZZ-modificado com Zeólita 3A.



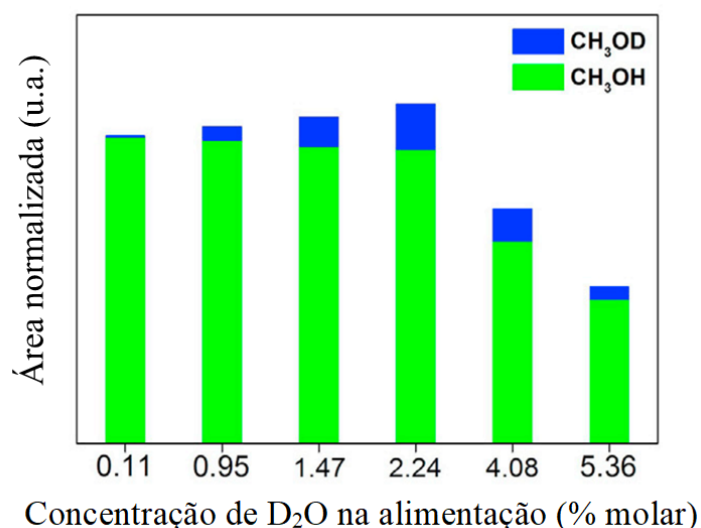
Fonte: Adaptado de Wang *et al* (2020)

Na Figura 54 a ordem crescente de hidrofiliicidade do suporte é: M-CZZ [Figura 54 (a)], C-CZZ [Figura 54 (b)] e C-CZZ modificado com Zeólita 3A [Figura 54 (c)]. Nos três resultados a síntese de metanol ocorreu em concomitância com a detecção de  $D_2O$  gasoso. De acordo com os autores, o  $D_2O$  alimentado nos 20 primeiros minutos saturam as superfícies com a espécie  $D_2O^*$ , ou seja, a formação de metanol acompanha a dessorção da espécie  $D_2O^*$ , esse resultado indica que a hidrogenação do  $CH_3O^*$  ocorre a partir da reação de moléculas de água dessorvidas. Esse resultado concorda com o estudo teórico realizado por Nie *et al* (2018) sobre PdCu(111), em que os autores sugerem que as moléculas de água do gás transferem um hidrogênio ao adsorbato carbonatado. Para o suporte mais hidrofílico, a adsorção do isótopo ocorre com uma força maior. Por isso, pode-se observar um maior tempo para o início da

dessorção do D<sub>2</sub>O nesse suporte. Outro ponto importante a se observar é que a produção total de metanol é maior para os suportes menos hidrofílicos, resultado que sustenta a hipótese de que o processo de difusão é essencial na hidrogenação do metóxi e, conseqüentemente, na síntese de metanol.

Com o objetivo de esclarecer a influência da concentração de água na promoção da síntese do metanol sobre os catalisadores C-CZZ Wang *et al* (2020) conduziram alguns testes catalíticos utilizando o isótopo da água D<sub>2</sub>O nas concentrações de 0,11; 0,95; 1,1; 1,47; 2,24; 4,08; 5,36 mol % na corrente de alimentação. Os dados que mostram a síntese de CH<sub>3</sub>OH e CH<sub>3</sub>OD nesses sistemas encontram-se dispostos na Figura 54.

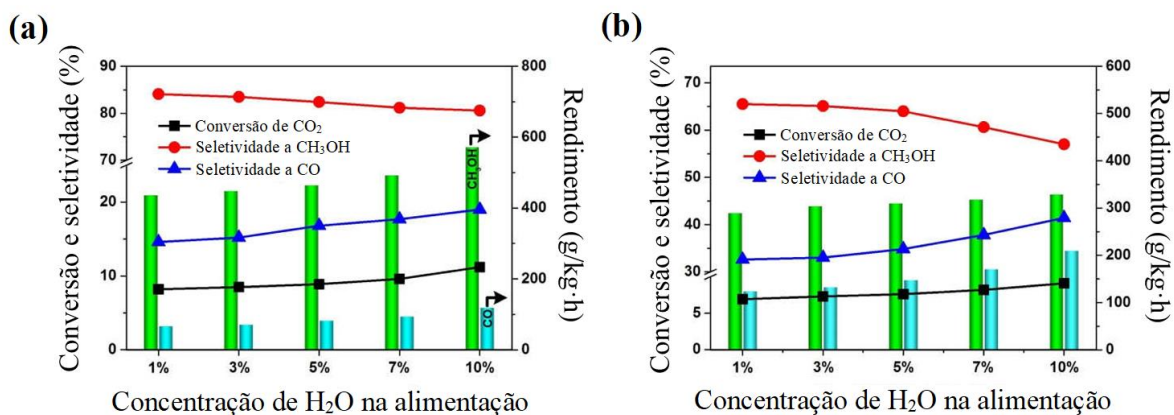
**Figura 54** - Distribuição das espécies detectadas na saída do leito catalítico de C-CZZ com alimentação adicional de D<sub>2</sub>O em diferentes concentrações. As reações foram conduzidas na temperatura de 220°C, CO<sub>2</sub>:H<sub>2</sub> = 1:3 e 3,0 MPa.



**Fonte:** Adaptado de Wang *et al* (2020)

A partir dos dados apresentados na Figura 54 podemos observar que a espécie CH<sub>3</sub>OD começa a aparecer na concentração de D<sub>2</sub>O igual a 0,95 mol% e até a concentração de 2,24 mol% a adição do isótopo praticamente não influencia a síntese do CH<sub>3</sub>OH, ou seja, a adição de D<sub>2</sub>O na alimentação até a concentração de 2,24 mol% aumentou a produção total de metanol, já que o sistema continuou produzindo a mesma quantidade de CH<sub>3</sub>OH e apresentou uma produção adicional de CH<sub>3</sub>OD. Wang *et al* (2020) também estudaram a conversão de CO<sub>2</sub> e a seletividade a CO e CH<sub>3</sub>OH de um sistema estacionário na presença de diferentes concentrações de água, os resultados encontrados estão dispostos na Figura 55.

**Figura 55** - Conversão de CO<sub>2</sub>, seletividade e rendimento a metanol, seletividade e rendimento a CO em função da concentração de água na alimentação sobre (a) M-CZZ e (b) C-CZZ. Condições da reação: 220°C e 3,0 MPa.

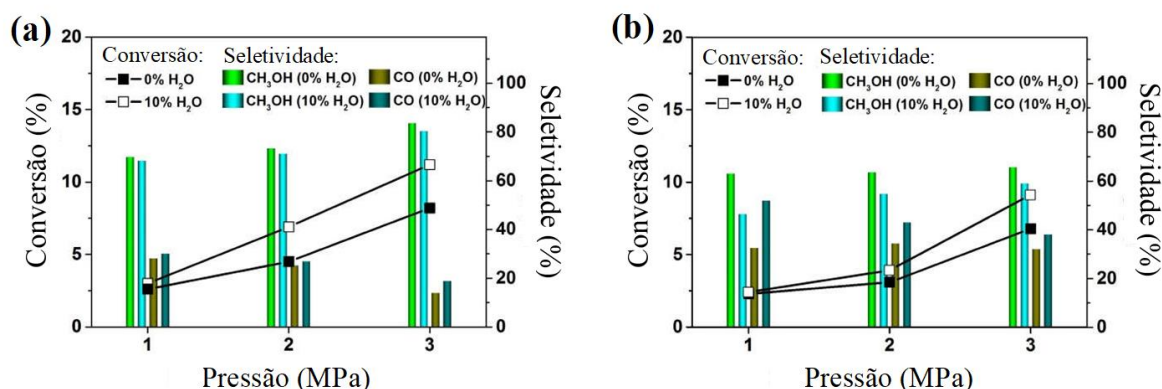


Fonte: Adaptado de Wang *et al* (2020)

Dos gráficos apresentados na Figura 55, pode-se observar que o aumento na concentração de água levou ao aumento da seletividade a CO e da conversão de CO<sub>2</sub> em ambos os catalisadores. Entretanto, é evidente a redução da seletividade a CH<sub>3</sub>OH frente ao aumento da concentração de água, em especial no catalisador C-CZZ. A manutenção da seletividade a metanol no catalisador M-CZZ retoma a discussão anterior, indicando que as características do catalisador que facilitam a difusão e dessorção da H<sub>2</sub>O\* são fundamentais na síntese do metanol a partir da hidrólise do metóxi.

A Figura 56 mostra os valores de conversão de CO<sub>2</sub> e seletividade a CO e CH<sub>3</sub>OH na ausência de água e na presença de 10 vol% de água nas pressões de 1, 2 e 3 MPa.

**Figura 56** - Conversão de CO<sub>2</sub>, seletividade a metanol e seletividade a CO para sistemas com 0% ou 10% de água na alimentação sob diferentes valores de pressão. Síntese conduzida sobre (a) M-CZZ e (b) C-CZZ sob temperatura de 220°C.



**Fonte:** Adaptado de Wang *et al* (2020)

Para ambos os catalisadores, sob uma dada pressão, a seletividade a metanol praticamente não muda com a adição de água. Entretanto, ela é crescente com o aumento da pressão no catalisador M-CZZ. Os autores pontuam que esse comportamento ocorre provavelmente devido ao aumento da difusão da água pela estrutura 3D do catalisador M-CZZ, causada pelo aumento da pressão do sistema. Embora a água não aumente a seletividade a metanol sua produção global aumenta, já que é notável o aumento da conversão do CO<sub>2</sub> entre os valores de pressão de 2 e 3 MPa.

Com base nos resultados apresentados, os autores concluem que estratégias baseadas na modificação estrutural dos catalisadores de modo a facilitar a difusão e dessorção da água podem aumentar a eficiência do processo de hidrogenação do metóxi e, conseqüentemente, da síntese de metanol a partir da hidrogenação do CO<sub>2</sub> e, com relação à função da água nesse sistema, ela não está restrita apenas à transferência de hidrogênio para o metóxi. De acordo com os resultados apresentados na Figura 54 é possível observar que o hidrogênio proveniente do H<sub>2</sub> da alimentação hidrogena o metóxi levando à formação de CH<sub>3</sub>OH. Nesse sentido, os autores propõem que um segundo papel da água está relacionado à hidrólise do metóxi, ou seja, a água promove o rompimento da ligação entre o adsorbato e a superfície, aumentando a concentração de metanol detectada na corrente de saída.

#### 4 PANORAMA GERAL E CONSIDERAÇÕES FINAIS

Evidências científicas que sustentam a hipótese de que ações antropogênicas interferem no clima do planeta têm se avolumado e tomam um espaço cada dia maior no debate acadêmico. Recentemente, os cientistas Syukuro Manabe e Klaus Hasselmann foram laureados com o Prêmio Nobel de Física pelas suas contribuições na modelagem física do clima da Terra. O primeiro, observou e mensurou a relação direta entre a concentração de CO<sub>2</sub> na atmosfera e o aumento da temperatura terrestre, enquanto o segundo desenvolveu métodos capazes de identificar e quantificar o impacto das ações humanas no clima. Os modelos desenvolvidos pelos pesquisadores ainda entre as décadas de 60 e 70 foram capazes de prever com exatidão as mudanças climáticas observadas na atualidade. Diante desses resultados, é fato que as contribuições de Syukuro Manabe e Klaus Hasselmann nos colocam, como sociedade, em uma posição onde não há retorno. A partir desse ponto não é possível alegarmos ignorância. Nas palavras do comitê do Prêmio Nobel:

Não podemos dizer que não sabíamos – os modelos climáticos são inequívocos. A Terra está esquentando? Sim. A causa é o aumento da quantidade de gases do efeito estufa na atmosfera? Sim. Isso pode ser explicado apenas por fatores naturais? Não. As emissões antropogênicas são a razão do aumento da temperatura? Sim. (THE NOBEL PRIZE, 2021, traduzido para o português).

Nesse cenário, em que se torna evidente a necessidade da implementação de medidas que visem o controle da concentração de CO<sub>2</sub> na atmosfera, uma das estratégias que podem ser adotadas é o desenvolvimento de ciclos antropogênicos de carbono (GOEPPERT et al, 2014). Um dos ciclos antropogênicos de carbono mais conhecidos aqui no Brasil é o ciclo do etanol. Nesse ciclo, a cana-de-açúcar captura o CO<sub>2</sub> atmosférico produzido na queima do etanol e transforma-o em moléculas orgânicas mais complexas como a sacarose e a celulose. No processo de produção do etanol, a sacarose (no etanol de 1ª geração) e a celulose (no etanol de 2ª geração) são hidrolisadas levando à formação de glicose. A glicose, por sua vez, é metabolizada por leveduras que sintetizam o etanol e o CO<sub>2</sub> como produtos de seu metabolismo. Por fim, a queima do etanol produzido fecha esse ciclo (RAPOSO, 2018). O coração dos ciclos antropogênicos de carbono é a captura e a reciclagem do CO<sub>2</sub> (GOEPPERT et al, 2014). No caso do ciclo do etanol, esses processos são realizados pela cana-de-açúcar através da assimilação do CO<sub>2</sub> e de sua transformação em moléculas mais complexas por meio da fotossíntese. Esses processos bioquímicos, entretanto, podem ser mimetizados em processos catalíticos, empregando-se catalisadores capazes de capturar o CO<sub>2</sub> e transformá-lo em

substâncias de interesse, como por exemplo, o próprio etanol, o metanol, o metano, o etano, o formaldeído, a gasolina, entre outros.

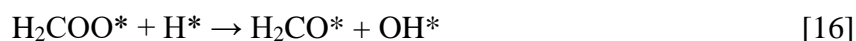
Dentre essa gama de compostos, um dos produtos de maior interesse para a indústria química de base é o metanol. Esse álcool pode ser empregado como matéria-prima na produção de diversas substâncias, tais como o formaldeído, o metil-terc-butil-eter, o ácido acético, algumas olefinas, entre outros. Atualmente, a síntese industrial de metanol é realizada empregando-se uma mistura gasosa de CO, CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub> como reagentes na presença de catalisadores sólidos à base de cobre. O material mais comumente utilizado nessa síntese é o catalisador Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (60%, 30% e 10%, respectivamente). No presente momento, dois aspectos relacionados à síntese de metanol via catálise heterogênea unem e desafiam a academia. O primeiro deles está relacionado à dificuldade do emprego do CO<sub>2</sub> como fonte exclusiva de carbono e o segundo está associado às variáveis de processo, já que industrialmente essa síntese ocorre em condições de altas temperaturas (entre 450 e 600 K) e pressões (entre 50 a 100 atm) (GRACIANI *et al*, 2014).

Uma das estratégias amplamente defendidas e empregadas na literatura com o objetivo de superar esses desafios é o estudo sistêmico dessa síntese sobre materiais menos complexos, como, por exemplo, superfícies de cobre puro. Essa abordagem permite a condução de análises detalhadas das interações do cobre com os reagentes gasosos, adsorbatos e intermediários de transição. Compreender, por exemplo, o sentido da transferência de elétrons entre o catalisador e as espécies envolvidas na síntese possibilita a adoção de estratégias voltadas à formação de sítios ativos capazes de atuar com especificidade em cada uma das etapas. Simplificadamente, um catalisador eficiente na síntese de metanol via hidrogenação do CO<sub>2</sub> precisa ser capaz de (i) adsorver e dissociar a molécula de hidrogênio, levando à formação de H\*, (ii) adsorver a molécula de CO<sub>2</sub>, (iii) formar três ligações C-H, (iv) romper uma ligação C-O e (v) formar uma ligação O-H. Quando os mecanismos envolvidos nessas etapas são compreendidos sobre superfícies de cobre puro, a atuação de diferentes dopantes e suportes pode ser melhor compreendida através de análises comparativas.

É consenso na literatura que a síntese de metanol através da hidrogenação do CO<sub>2</sub> sobre catalisadores à base de cobre ocorre via duas rotas: a rota do formiato e a rota da RWGS+CO-hidro. Na rota do formiato, o intermediário formado na primeira hidrogenação é o próprio formiato (HCOO\*). Essa rota é desenvolvida quando o carbono do CO<sub>2</sub>, parcialmente positivo, interage com um hidreto pré-adsorvido à superfície. Essa interação eletrostática aproxima o CO<sub>2</sub> da superfície metálica. Essa aproximação possibilita o estabelecimento de uma segunda interação entre o sítio de cobre parcialmente positivo e um dos oxigênios do CO<sub>2</sub>, parcialmente

negativo. A interação entre o carbono e o hidreto conduz ao rompimento da ligação  $\text{Cu}^{\delta+}-\text{H}^{\delta-}$  e à formação de uma ligação C-H. De forma semelhante, da interação entre o oxigênio e o sítio de cobre estabelece-se uma ligação Cu-O, levando à formação da espécie  $\text{HCOO}^*$ -monodentado (SAKAKI e OHKUBO, 1989). O formiato monodentado é um adsorbato instável e possui um tempo de vida curto. Sua configuração mais estável é a configuração bidentada e, com uma energia de ativação de 0,10 eV, uma ligação entre um átomo de cobre e o segundo oxigênio do formiato monodentado é estabelecida, levando à formação do formiato-bidentado (GOKHALE, DUMESIC e MAVRIKAKIS, 2008). O formiato bidentado (ou apenas  $\text{HCOO}^*$ ) é o principal intermediário da síntese de metanol via rota do formiato.

A sequência de reações elementares envolvidas na rota do formiato seguem abaixo:



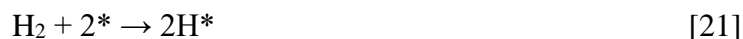
A conformação em que o  $\text{CO}_2$  é favoravelmente adsorvido sobre superfícies de cobre é na configuração ponte. Nessa configuração, o  $\text{CO}_2$  adsorve-se através do estabelecimento de duas ligações, uma ligação Cu-O e outra ligação Cu-C. De acordo com Yang *et al* (2010) a interação do  $\text{CO}_2$  com superfícies de cobre puro é muito fraca, por isso, a aproximação do  $\text{CO}_2$  gasoso se dá por meio da interação do mesmo com um hidrogênio pré-adsorvido à superfície. Entretanto, de acordo com as investigações realizadas por Sakaki e Ohkubo (1989), a interação do  $\text{CO}_2$  com um átomo de hidrogênio pré-adsorvido a um sítio de cobre não é capaz de levar à formação do  $\text{CO}_2^*$ . O intervalo compreendido entre os processos de interação e adsorção do  $\text{CO}_2$  às superfícies de cobre levando à formação do adsorbato  $\text{CO}_2^*$ -ponte é pouco explorado na literatura e não foi abordado com detalhes nesse trabalho. Todavia, é consenso que, quando o  $\text{CO}_2$  está adsorvido na configuração ponte, a primeira hidrogenação ocorre preferencialmente no oxigênio não ligado à superfície. Essa primeira hidrogenação leva à formação da carboxila ( $\text{COOH}^*$ ). A carboxila é instável e se decompõe rapidamente em  $\text{CO}^*$  e  $\text{OH}^*$ . Quando a hidroxila formada na decomposição da carboxila é atacada por um hidrogênio adsorvido, há a

formação de água ( $\text{OH}^* + \text{H}^* \rightarrow \text{H}_2\text{O}^*$ ). Nesse ponto, a reação global pode ser escrita sob a forma:  $\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ . Essa reação é muito conhecida pela comunidade científica e sua importância garantiu-lhe um nome próprio: *reverse water-gas shift* (RWGS). A RWGS é considerada a primeira etapa da síntese de metanol via rota RWGS+CO-hidro. Como o próprio nome da rota indica, a segunda parte desse mecanismo consiste na hidrogenação do  $\text{CO}^*$  sintetizado através da RWGS. O  $\text{CO}^*$  é considerado o intermediário chave da síntese de metanol via rota RWGS+CO-hidro.

Simplificadamente, após a sua formação, o  $\text{CO}^*$  pode ser hidrogenado levando à síntese do metanol ou pode ser dessorvido levando à síntese de CO gasoso via RWGS. Uma das estratégias que podem ser adotadas visando a promoção da hidrogenação do  $\text{CO}^*$  em catalisadores de cobre é a adição de dopantes. Yang, White e Liu (2012) investigaram, empregando-se métodos teóricos, a síntese de metanol sobre superfícies de Cu(111) dopadas com Au, Pd, Pt, Ni e Rh e encontraram que a síntese de metanol via rota RWGS+CO-hidro está fortemente relacionada (i) à força de ligação entre a superfície e o  $\text{CO}^*$  e (ii) à capacidade do catalisador de estabilizar a espécie  $\text{HCO}^*$ . Superfícies de cobre puro e superfícies de cobre dopadas com Au não são capazes de estabilizar o  $\text{CO}^*$  e, por esse motivo, sobre esses catalisadores, a síntese de metanol ocorre quase que exclusivamente via rota do formiato. Essa característica do catalisador se dá provavelmente devido à ausência de sítios ricos em elétrons, já que metais como o ouro possuem um alto potencial de redução, ou seja, possuem baixa capacidade de fornecer elétrons à estrutura metálica. Por outro lado, o Rh é o dopante com a maior capacidade de estabilização do  $\text{CO}^*$ . Entretanto, a força de ligação do  $\text{CO}^*$  sobre Rh/Cu(111) dificulta a hidrogenação do mesmo. O aumento da concentração do  $\text{CO}^*$  não hidrogenado sobre a superfície pode ser a causa do envenenamento do catalisador ao longo da síntese. Dentre os dopantes investigados o níquel foi aquele que apresentou a maior produção total de metanol. Essa produção foi de cerca de 7,5 vezes maior do que aquela aferida sobre cobre puro. Dessa produção total, a síntese de metanol via rota RWGS+CO-hidro foi 30% maior do que via rota do formiato. Esse resultado abre espaço para duas discussões: a primeira diz respeito ao emprego do níquel como um possível dopante promissor em catalisadores de cobre e, a segunda, diz respeito à relação entre altas produções de metanol e a ocorrência concomitante tanto da rota do formiato quanto da rota RWGS+CO-hidro. De acordo com os estudos cinéticos desenvolvidos por Grabow e Mavrikakis (2011), na síntese industrial de metanol com alimentação composta por CO,  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2$ , tanto o CO quanto o  $\text{CO}_2$  são utilizados como fonte de carbono e, embora o estudo aponte que a síntese de metanol ocorra favoravelmente via rota do formiato, a hidrogenação do  $\text{CO}^*$  corresponde a um total de 1/3 da

produção global de metanol, ou seja, esses resultados apontam que o desenvolvimento de catalisadores capazes de seguir tanto a rota do formiato quanto a rota RWGS+CO-hidro em condições brandas de operação pode ser a chave para o estabelecimento de processos industriais com altas produções de metanol via hidrogenação do CO<sub>2</sub>.

Com um alto grau de concordância, a literatura indica que as reações elementares envolvidas na síntese de metanol via rota RWGS+CO-hidro são:



Um dos fenômenos relacionados ao aumento da produtividade de metanol que vêm sendo constantemente investigados é a provável ação da água como um reagente atuante nas etapas de hidrogenação de intermediários sintetizados tanto via rota do formiato como via RWGS+CO-hidro. Nesse aspecto, duas abordagens diferentes, mas complementares, podem ser desenvolvidas. A primeira está relacionada aos processos de interação da água com superfícies limpas, em primeira instância, fora do contexto da síntese do metanol. Essa perspectiva pode ser aplicada visando a identificação e descrição de reações entre a superfície e a molécula de água em regiões de partículas metálicas onde não há a formação de intermediários da síntese de metanol. Compreender a atividade e transformações da água nessas regiões é essencial para o avanço no entendimento de possíveis modificações que a água pode ocasionar na superfície, como por exemplo, a formação de sítios ativos ou o bloqueio de sítios ativos. A segunda abordagem diz respeito à interação direta da água com intermediários da síntese de metanol e como essa interação influencia a produção global de metanol. Essa visão é extremamente importante tanto para o desenvolvimento de catalisadores como para o estabelecimento de variáveis de processo que favoreçam a atuação da água ao longo da síntese.

A adsorção da água sobre as superfícies metálicas de Cu(111), Ag (111), Au(111), Ni(111), Rh (111) e Pd(111) se dá através da interação do oxigênio da molécula de água (O<sub>a</sub>)

com um sítio metálico da superfície. Nessa interação, ocorre uma transferência de elétrons da água para a superfície, ou seja, a interação da água, nesse primeiro momento, aumenta a basicidade da superfície (HAO *et al*, 2018). Outra consequência dessa interação é o favorecimento da dissociação da água. Como a transferência de elétrons ocorre do oxigênio para o metal, a densidade eletrônica da ligação O<sub>a</sub>-H<sub>a</sub> é reduzida. A deficiência de elétrons nessa ligação favorece a reação de dissociação da água segundo a equação:  $\text{H}_2\text{O}^* \rightarrow \text{H}^* + \text{OH}^*$ . Sobre a principal superfície de interesse, Cu(111), um segundo processo que pode ocorrer é a dissociação da hidroxila ( $\text{OH}^* \rightarrow \text{O}^* + \text{H}^*$ ), levando à formação da espécie O\*. A presença dessa espécie oxida os átomos de cobre vizinhos, levando à formação local de espécies Cu<sub>x</sub>O<sub>y</sub>. Como o oxigênio é o elemento mais eletronegativo nesse composto, o átomo de cobre transfere elétrons para o oxigênio adsorvido e assume uma carga parcial positiva. Ainda não é claro na literatura, mas estudos têm indicado que átomos de cobre oxidados podem ser sítios ativos envolvidos na síntese de metanol (GRABOW e MAVRIKAKIS, 2011). Desse modo, entender a formação desses sítios na presença de água pode ser fundamental na atuação com assertividade e no desenvolvimento de estratégias que visem o aumento da produção de metanol. Um segundo ponto que pode ser levantado é a consequência do aumento da basicidade da superfície devido à transferência de elétrons da água. De fato, a basicidade de superfícies catalíticas vem sendo apontada como uma das características fundamentais para o aumento da conversão do CO<sub>2</sub> sobre catalisadores à base de cobre (BANSODE *et al*, 2013). Entretanto, a relação direta entre o aumento da basicidade da superfície na presença de água e sua influência na adsorção e conversão do CO<sub>2</sub> a metanol ainda é um assunto em aberto e não foi explorado na literatura.

É consenso que a água pode atuar como uma espécie doadora de hidrogênio ao longo da síntese de metanol. Entretanto, o mecanismo de transferência de hidrogênio pela água ainda não está completamente elucidado e, recentemente, várias hipóteses relacionadas a esse processo têm sido levantadas e investigadas. Todavia, um ponto de convergência entre os diferentes estudos analisados solidifica que a principal atuação da água na síntese de metanol está relacionada à redução da energia de ativação na formação de ligações O-H e no rompimento da ligação C-O(H). Desse modo, a água é capaz de atuar e promover tanto a rota do formiato como a rota RWGS+CO-hidro. Um segundo aspecto ainda pouco entendido na esfera teórica é a influência da concentração de água no meio reacional. Estudos experimentais indicam que baixas concentrações de água promovem a síntese de metanol. Nesses sistemas, a adição de água claramente aumenta a produção total de metanol. Por outro lado, altas concentrações de água inibem a síntese de metanol. Essa inibição têm sido relacionada à grande

quantidade de hidroxila acumulada na superfície catalítica ao longo da síntese (SUN *et al*, 2019). Nesse escopo, torna-se especialmente importante entender o processo de envenenamento da superfície pela hidroxila e atuar com estratégias que visem o controle de adsorbatos na superfície catalítica.

## REFERÊNCIAS

BALL, D. W.; KEY, J. A. **Introductory Chemistry – 1st Canadian Edition**. 1<sup>a</sup>, p. 484. ed. VICTORIA, B.C.: BCcampus, 2014. Disponível em: <https://opentextbc.ca/introductorychemistry/>

BANSODE, A. *et al.* Impact of K and Ba promoters on CO<sub>2</sub> hydrogenation over Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts at high pressure. **Catal. Sci. Technol.**, v. 6, n. 3, p. 767-778, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/C2CY20604H>

CALLENDAR, G. S. The artificial production of carbon dioxide and its influence on temperature. **Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society**, v. 64, p. 223-240, 1938. Disponível em: <https://rmets.onlinelibrary.wiley.com/journal/1477870x>

CENTI, G.; PERATHONER, S. Opportunities and prospects in the chemical recycling of carbon dioxide to fuels. **Catalysis Today**, v. 148, p. 191-205, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2009.07.075>

CORTINOVIS, G. F. **Desenvolvimento da obtenção do etanoato de 2-butoxietila a partir de etanoato de 2-etoxietila e 2-butoxietanol**. 2012. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo. São Paulo, p. 130. 2012. Disponível em: [10.11606/T.3.2012.tde-12062013-173247](https://doi.org/10.11606/T.3.2012.tde-12062013-173247)

DELWORTH, T. L.; MAHLMAN, J. D.; KNUTSON, T. R. Changes in heat index associated with CO<sub>2</sub>-induced global warming. **Climatic Change**, v. 43, p. 369-386, 1999. Disponível em: [https://www.gfdl.noaa.gov/bibliography/related\\_files/td9901.pdf](https://www.gfdl.noaa.gov/bibliography/related_files/td9901.pdf)

DEWULF, D. W.; JIN, T.; BARD, A. J. Electrochemical and Surface Studies of Carbon Dioxide Reduction to Methane and Ethylene at Copper Electrodes in Aqueous Solutions. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 136, n. 6, p. 1686-1691, 1989. Disponível em: <https://iopscience.iop.org/article/10.1149/1.2096993>

DUBÉ, P.; BRISARD, G. M. Influence of adsorption processes on the CO<sub>2</sub> electroreduction: an electrochemical mass spectrometry study. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 582, p. 230-240, 2005. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jelechem.2005.04.016>

FIELD, B. *et al.* **Managing the risks of extreme events and disasters to advance climate change adaptation**. Cambridge: Cambridge University Press, 2012. Disponível em: <https://www.ipcc.ch/report/managing-the-risks-of-extreme-events-and-disasters-to-advance-climate-change-adaptation/>

GOEPPERT, A. *et al.* Recycling of carbon dioxide to methanol and derived products – closing the loop. **Chem. Soc. Rev.**, v. 43, n. 23, p. 7995–8048, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/C4CS00122B>

GOKHALE, A. A.; DUMESIC, J. A.; MAVRIKAKIS, M. On the Mechanism of Low-Temperature Water Gas Shift Reaction on Copper. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 130, n. 4, p. 1402–1414, 2008. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/ja0768237>

GONÇALVES, M. R. *et al.* Selective electrochemical conversion of CO<sub>2</sub> to C<sub>2</sub> hydrocarbons. **Energy Conversion and Management**, v. 51, p. 30-32, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2009.08.002>

GONÇALVES, M. R. *et al.* Electrochemical conversion of CO<sub>2</sub> to C<sub>2</sub> hydrocarbons using different ex situ copper electrodeposits. **Electrochimica Acta**, v. 102, p. 388-392, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.04.015>

GRABOW, L. C.; MAVRIKAKIS, M. Mechanism of methanol synthesis on Cu through CO<sub>2</sub> and CO hydrogenation. **ACS Catal.**, v. 1, n. 4, p. 365–384, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/cs200055d>

GRACIANI, J. *et al.* Highly active copper-ceria and copper-ceria-titania catalysts for methanol synthesis from CO<sub>2</sub>. **Science**, v. 345, n. 6196, p. 546–550, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1126/science.1253057>

HAO, X. *et al.* Coverage-dependent adsorption, dissociation and aggregation of H<sub>2</sub>O on the clean and pre-adsorbed oxygen Cu(111) surface: a DFT study. **Molecular Catalysis**, v. 445, p. 152-162, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2017.11.034>

HARA, K.; KUDO, A.; SAKATA, T. Electrochemical reduction of carbon dioxide under high pressure on various electrodes in an aqueous electrolyte. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 391, p. 141-147, 1995. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/0022-0728\(95\)03935-A](https://doi.org/10.1016/0022-0728(95)03935-A)

INOUE, T.; LIZUKA, T.; TANABE, K. Hydrogenation of carbon dioxide and carbon monoxide over supported rhodium catalysts under 10 bar pressure. **Applied Catalysis**, v. 46, p. 1-9, 1989. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0166-9834\(00\)81390-1](https://doi.org/10.1016/S0166-9834(00)81390-1)

INUI, T. Highly effective conversion of carbon dioxide to valuable compounds on composite catalysts. **Catalysis Today**, v. 29, p. 329-337, 1996. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/0920-5861\(95\)00300-2](https://doi.org/10.1016/0920-5861(95)00300-2)

INUI, T. *et al.* **Advances in Chemical Conversions for Mitigating Carbon Dioxide**. 1. ed.: Elsevier Science, v. 114, 1998. Disponível em: <https://www.elsevier.com/books/advances-in-chemical-conversions-for-mitigating-carbon-dioxide/inui/978-0-444-82574-2>

IRENA. **Innovation outlook: Renewable Methanol**. International Renewable Energy Agency. Abu Dhabi. 2021. Disponível em: [https://www.irena.org/-/media/Files/IRENA/Agency/Publication/2021/Jan/IRENA\\_Innovation\\_Renewable\\_Methanol\\_2021.pdf](https://www.irena.org/-/media/Files/IRENA/Agency/Publication/2021/Jan/IRENA_Innovation_Renewable_Methanol_2021.pdf)

JIANG, Z.; FANG, T. Dissociation mechanism of H<sub>2</sub>O on clean and oxygen-covered Cu (111) surfaces: A theoretical study. **Vacuum**, v. 128, p. 252-258, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2016.03.030>

KORTLEVER, R. E. A. Electrochemical carbon dioxide and bicarbonate reduction on copper in weakly alkaline media. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 17, p. 1843-1849, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10008-013-2100-9>

KUBAS, G. J. Fundamentals of H<sub>2</sub> binding and reactivity on transition metals underlying hydrogenase function and H<sub>2</sub> production and storage, **Chem. Rev.**, v. 107, n. 10, p. 4152–4205, 2007a. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/cr050197j>

KUBAS, G. J. Dihydrogen complexes as prototypes for the coordination chemistry of saturated molecules, **PNAS**, v. 104, n. 17, p. 6901-6907, 2007b. Disponível em: <https://doi.org/10.1073/pnas.0609707104>

LIU, X.-M. *et al.* Recent Advances in Catalysts for Methanol Synthesis via Hydrogenation of CO and CO<sub>2</sub>. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v.42, n. 25, p. 6518–6530, 2003. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/ie020979s>

MA, S. *et al.* Electroreduction of carbon dioxide to hydrocarbons using bimetallic Cu–Pd Catalysts with different mixing patterns. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 139, p. 47–50, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/jacs.6b10740>

MEI, D.; XU, L.; HENKELMAN, G. Dimer saddle point searches to determine the reactivity of formate on Cu(111). **Journal of Catalysis**, v. 258, n. 1, p. 44-51, 2008. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2008.05.024>

MIKKELSEN, M.; JØRGENSEN, M.; KREBS, F. C. The teraton challenge. A review of fixation and transformation of carbon dioxide. **Energy Environ. Sci.**, v. 3, n. 1, p. 43–81, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/B912904A>

NAKANO, H. *et al.* Structure-Dependent Kinetics for Synthesis and Decomposition of Formate Species over Cu(111) and Cu(110) Model Catalysts. **J. Phys. Chem. B**, v. 105, n. 7, p. 1355-1365, 2001. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/jp002644z>

NIE, X. *et al.* Mechanistic understanding of alloy effect and water promotion for Pd-Cu bimetallic catalysts in CO<sub>2</sub> hydrogenation to methanol. **ACS Catal.**, v. 8, n. 6, p. 4873-4892, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acscatal.7b04150>

POROSOFF, D. M.; YAN, B.; CHEN, G. J. Catalytic reduction of CO<sub>2</sub> by H<sub>2</sub> for synthesis of CO, methanol and hydrocarbons: challenges and opportunities. **Energy Environ. Sci.**, n. 1, v. 9, pp. 62-73, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/C5EE02657A>

RALSER, S. *et al.* Experimental evidence for the influence of charge on the adsorption capacity of carbon dioxide on charged fullerenes. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 18, n. 4, p. 3048-3055, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/C5CP06587A>

RAPOSO, M.S. **Metabólitos excretados na fermentação alcoólica como possíveis substrato para o crescimento do gênero *Lactobacillus***. 2018. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Universidade de São Paulo. Piracicaba, p. 100. 2018. Disponível em: [10.11606/T.3.2012.tde-12062013-173247](https://doi.org/10.11606/T.3.2012.tde-12062013-173247)

REGUERA, L. *et al.* Hydrogen storage in copper prussian blue analogues: evidence of H<sub>2</sub> coordination to the copper atom. **J. Phys. Chem. C**, v. 112, n. 40, p. 15893–15899, 2008. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/jp803714j>

SAKAKI, S.; OHKUBO, K. Ab Initio MO study of CO<sub>2</sub> insertion into a Cu(1)-H bond. semiquantitative understanding of changes in geometry, bonding, and electron distribution during the reaction. **Inorganic Chemistry**, v. 28, n. 13, p. 2583-2590, 1989. Disponível em: <https://ur.booksc.eu/book/29625073/b7b471>

SCHWARTZ, M. Carbon dioxide reduction to alcohols using perovskite-type electrocatalysts. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 140, p. 614-618, 1993. Disponível em: <https://doi.org/10.1149/1.2056131>

SHIBATA, H.; MOULIJIN, J. A.; MUI, G. Enabling electrocatalytic Fischer-Tropsch synthesis from carbon dioxide over copper-based electrodes. **Catalysis Letters**, v. 123, pp. 186-192, 2008. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10562-008-9488-3>

SUN, X. *et al.* A first-principles microkinetic study on the hydrogenation of carbon dioxide over Cu(211) in the presence of water. **Sci. China Chem.**, v. 62, p. 1686-1697, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s11426-019-9639-0>

THE NOBEL PRIZE. **They found hidden patterns in the climate and in other complex phenomena**. 2021. Disponível em: <https://www.nobelprize.org/prizes/physics/2021/popular-information/>. Acesso em 19 Out. 2021.

WANG, G.-C.; TAO, S.-X.; BU, X.-H. A systematic theoretical study of water dissociation on clean and oxygen-preadsorbed transition metals. **Journal of Catalysis**, v. 244, n. 1, p. 10-16, 2006. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.JCAT.2006.07.034>

WANG, R. *et al.* Theoretical study of CO<sub>2</sub> hydrogenation on Cu surfaces. **Journal of Molecular Modeling**, v. 26, n. 202, p. 1-10, 2020. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1007/s00894-020-04448-8>

WANG, S.-G. *et al.* Chemisorption of CO<sub>2</sub> on nickel surfaces. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 109, n. 40, p. 18956-18963, 2005. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/jp052355g>

WANG, Y. *et al.* Strong evidence of the role of H<sub>2</sub>O in affecting methanol selectivity from CO<sub>2</sub> hydrogenation over Cu-ZnO-ZrO<sub>2</sub>. **Chem**, v. 6, n. 2, p. 419–430, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.chempr.2019.10.023>

YANG, *et al.* How CO<sub>2</sub> chemisorption states affect hydrogenation activity. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 58, n. 23, p. 9838-9843, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b01316>

YANG, Y. *et al.* Fundamental studies of methanol synthesis from CO<sub>2</sub> hydrogenation on Cu(111), Cu clusters, and Cu/ZnO(0001). **Phys. Chem. Chem. Phys.**, v. 12, n. 33, p. 9909–9917, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/C001484B>

YANG, Y. *et al.* Mechanistic studies of methanol synthesis over Cu from CO/CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O mixtures: The source of C in methanol and the role of water. **Journal of Catalysis**, v. 298, p. 10-17, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2012.10.028>


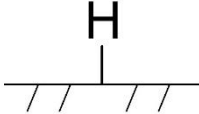

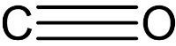
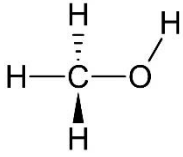
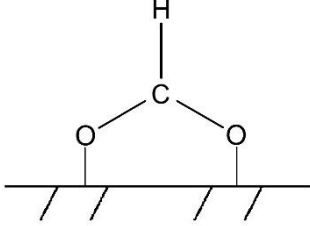
YANG, Y.; WHITE, M. G.; LIU, P. Theoretical study of methanol synthesis from CO<sub>2</sub> hydrogenation on metal-doped Cu(111) surfaces. **J. Phys. Chem. C**, v. 116, n. 1, p. 248–256, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/jp208448c>

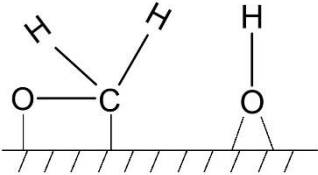
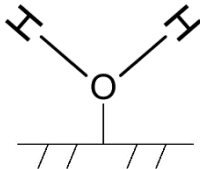
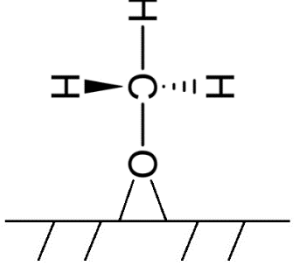
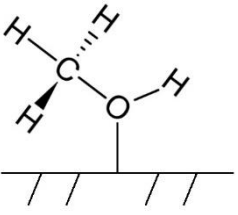
YOSHIO, H.; KATSUHEI, ; SHIN, S. Production of methane and ethylene in electrochemical reduction of carbon dioxide at copper electrode in aqueous hydrogencarbonate solution. **Chemistry Letters**, v. 15, p. 897-898, 1986. Disponível em: <https://doi.org/10.1246/cl.1986.897>

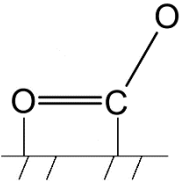
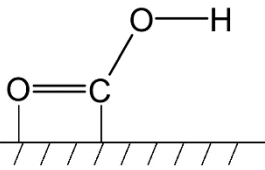
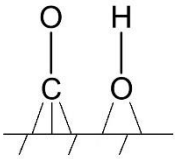
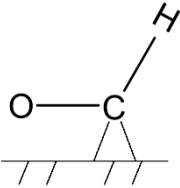
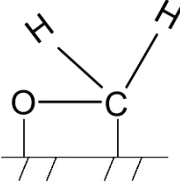
ZHANG, J. *et al.* Insight into the adsorption and dissociation of water over different CuO(111) surfaces: The effect of surface structures. **Applied Surface Science**, v.364, p. 758-768, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.12.211>

ZHAO, Y. *et al.* Insight into methanol synthesis from CO<sub>2</sub> hydrogenation on Cu(111): Complex reaction network and the effects of H<sub>2</sub>O. **Journal of Catalysis**, v. 281, n. 2, p. 199-211, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2011.04.012>

**ANEXO – Fórmula estrutural das espécies reagentes e intermediárias envolvidas na síntese de metanol**

<p align="center"><math>H_2</math></p>	<p align="center">   <b>Fonte:</b> o autor         </p>
<p align="center"><math>H^*</math></p>	<p align="center">   <b>Fonte:</b> o autor         </p>
<p align="center"><math>CO_2</math></p>	<p align="center">   <b>Fonte:</b> o autor         </p>
<p align="center"><math>CO</math></p>	<p align="center">   <b>Fonte:</b> o autor         </p>
<p align="center"><math>H_3COH</math></p>	<p align="center">   <b>Fonte:</b> o autor         </p>
<p align="center"><math>HCOO^*</math></p>	<p align="center">   <b>Fonte:</b> o autor         </p>

$\text{H}_2\text{CO}^* + \text{OH}^*$	 <p><b>Fonte:</b> o autor</p>
$\text{H}_2\text{O}^*$	 <p><b>Fonte:</b> o autor</p>
$\text{H}_3\text{CO}^*$	 <p><b>Fonte:</b> o autor</p>
$\text{H}_3\text{COH}^*$	 <p><b>Fonte:</b> o autor</p>

$\text{CO}_2^*$	 <p><b>Fonte:</b> o autor</p>
$\text{COOH}^*$	 <p><b>Fonte:</b> o autor</p>
$\text{CO}^* + \text{OH}^*$	 <p><b>Fonte:</b> o autor</p>
$\text{HCO}^*$	 <p><b>Fonte:</b> o autor</p>
$\text{H}_2\text{CO}^*$	 <p><b>Fonte:</b> o autor</p>