



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE TECNOLOGIAS E GEOCIÊNCIAS
PROGRAMA DE GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

HUGO VINÍCIUS MARTINS SANTOS

**HIDROGENAÇÃO DE DIÓXIDO DE CARBONO SOBRE CATALISADORES
DE BAIXO CUSTO PARA PRODUÇÃO DE METANOL E DIMETIL- ÉTER**

Recife

Setembro / 2023

HUGO VINÍCIUS MARTINS SANTOS

**HIDROGENAÇÃO DE DIÓXIDO DE CARBONO SOBRE CATALISADORES DE
BAIXO CUSTO PARA PRODUÇÃO DE METANOL E DIMETIL- ÉTER**

Ao trabalho de conclusão de curso apresentado à Coordenação do Curso de Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, Departamento de Engenharia Química, como requisito parcial à obtenção do grau de engenharia química.

Área de concentração: Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos

Orientador: Prof. Dr. Mohand Benachour

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do programa de geração automática do SIB/UFPE

Santos, Hugo Vinícius Martins.

Hidrogenação de dióxido de carbono sobre catalisadores de baixo custo para produção de metanol e dimetil-éter / Hugo Vinícius Martins Santos. - Recife, 2023.

57p. : il., tab.

Orientador(a): Mohand Benachour

Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) - Universidade Federal de Pernambuco, Centro de Tecnologia e Geociências, Engenharia Química - Bacharelado, 2023.

Inclui referências.

1. Cobre.. 2. Dióxido de carbono.. 3. DME.. 4. Hidrogenação.. 5. Metanol..
6. Zeólita.. I. Benachour, Mohand . (Orientação). II. Título.

660 CDD (22.ed.)

HUGO VINÍCIUS MARTINS SANTOS

**HIDROGENAÇÃO DE DIÓXIDO DE CARBONO SOBRE CATALISADORES
DE BAIXO CUSTO PARA PRODUÇÃO DE METANOLE DIMETIL- ÉTER**

Ao Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à Coordenação do Curso de Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, Departamento de engenharia química, como requisito parcial à obtenção do grau de Engenharia Química.

Área de concentração:
Engenharia de Processos
Químicos e Bioquímicos.

Aprovado em:
21/09/ 2023.

BANCA EXAMINADORA

Documento assinado digitalmente
 **MOHAND BENACHOUR**
Data: 04/10/2023 16:21:16-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof^a. Dr^a. MOHAND BENACHOUR (Orientador)
Universidade Federal de Pernambuco - UFPE

Documento assinado digitalmente
 **NELSON MEDEIROS DE LIMA FILHO**
Data: 03/10/2023 14:00:41-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. NELSON MEDEIROS DE LIMA FILHO
(Examinador Interno) Universidade Federal de
Pernambuco - UFPE

Documento assinado digitalmente
 **JEAN HELITON LOPES DOS SANTOS**
Data: 02/10/2023 12:17:26-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. JEAN HELITON LOPES DOS SANTOS
(Examinador Externo) Universidade Federal de
Pernambuco -UFPE

Aos meus pais, Maria de Fátima Barros
Timóteo e Hugo Sérgio Martins Santos, que
com muito sacrifício e trabalho, permitiram o
meu intento.

AGRADECIMENTOS

A minha família, principalmente minha mãe e meu pai Maria de Fátima Barros Timóteo e Hugo Sérgio Martins Santos, por todo o esforço e dedicação que sempre tiveram para me dar uma vida digna, propiciando que eu estudasse e me tornasse um engenheiro. Pessoas que lutaram por mais de metade de suas vidas para dar educação não só a mim, mas também a minha irmã Brunni Koehler e meu irmão Arthur Henrique Martins Santos.

Aos meus amigos que sempre me apoiaram, me incentivaram e me deram carinho que julgo como fundamental para minha formação pessoal e intelectual.

A professora Celmy Maria Bezerra e ao pesquisador visitante e doutor Jean Héilton, pessoas boníssimas que me coordenaram e auxiliaram durante o PRH 30.1, e me concederam grande conhecimento científico, a ter compromisso com o programa e incentivo para dar continuidade no mesmo.

Ao professor e doutor Mohand Benachour, que me acolheu durante um momento difícil de pandemia e aceitou me receber, me orientar e esteve sempre disponível para me auxiliar no desenvolvimento deste trabalho.

Ao professor e doutor Nelson Medeiros de Lima Filho, por sempre se mostrar disponível e providenciar assistência com o laboratório.

Ao doutor Victor Vital Leão Bezerra, que supervisionou e me ensinou com muita paciência sobre o funcionamento do laboratório.

À **Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP** e à **Financiadora de Estudos e Projetos – FINEP**, por meio do Programa de Recursos Humanos da ANP para o Setor de Petróleo e Gás – PRH-ANP/FINEP, em particular ao **PRH 30.1**, do Departamento de Engenharia Química do Centro de Tecnologia e Geociências da UFPE, pelo apoio financeiro.

A todos aqueles que contribuíram para a minha formação das mais diversas formas.

À UFPE pela concessão e disponibilidade de recursos em favorecimento da ciência.

RESUMO

A poluição excessiva derivada do aumento nas emissões de CO₂ vem evidenciando uma inegável necessidade da independência energética em relação aos produtos oriundos de petróleo e conduz à procura de fontes alternativas de carbono para a obtenção de combustíveis sintéticos. Partindo desta premissa, este trabalho teve como objetivo o desenvolvimento de novos catalisadores com cobre promovidos por molibdênio suportados em zeólita (Cu-Mo/HZSM-5) para valorização do CO₂ em metanol e dimetil-éter (DME) e que promovesse a reação de hidrogenação de dióxido de carbono. Para este fim, foram sintetizados catalisadores de cobre (Cu) promovidos por óxido de molibdênio (MoO₃), suportados na zeólita HZSM-5: 30%Cu-1%Mo/HZSM-5; 30%Cu-2,5%Mo/HZSM-5 utilizando-se a técnica de impregnação sequencial a umidade incipiente. A Difractometria de raios-X (DRX) evidenciou a presença dos óxidos metálicos de cobre (CuO) e molibdênio (MoO₃) nos catalisadores calcinados. Ademais, verificou-se que as estruturas cristalinas da zeólita (HZSM-5) mantiveram sua integridade estrutural. A análise termogravimétrica (TGA) pode alegar que não houve uma perda de massa significativa nos catalisadores e no suporte (<8%) confirmando uma elevada estabilidade térmica deles. A temperatura programada de redução indicou a necessidade de uma etapa de prévia à reação, promovendo a redução apenas dos óxidos de cobre em na temperatura de 400°C. Os Resultados obtidos na análise espectroscópica de raios X (EDX) de ambos os catalisadores fornecem relações mássicas de Cu/Mo próximas dos cálculos gravimétricos realizados em laboratório. A Dessorção a Temperatura Programada de amônia (TPD-NH₃) indicou a presença de um centro ácido fraco na região de baixa temperatura entre 100 e 350°C e um centro de ácido moderado/forte na região de alta temperatura entre 350 e 600°C no suporte e nos catalisadores. A análise textural expôs uma redução na atividade catalítica em virtude do moderado entupimento dos mesoporos dos catalisadores em função da impregnação das soluções precursoras, onde a zeólita sofreu reduções no volume de poros de aproximadamente 45% e uma perda de área superficial entre 15 e 17% aproximadamente, conferindo ao catalisador 30%Cu-1%Mo/HZSM-5 propriedades texturais mais promissoras para melhores conversões de produtos na reação de hidrogenação de CO₂.

Palavras-chave: Cobre. Dióxido de carbono. DME. Hidrogenação. Metanol. Zeólita.

ABSTRACT

Excessive pollution derived from the increase in CO₂ emissions has shown an undeniable need for energy independence in relation to products derived from petroleum and leads to the search for alternative sources of carbon to obtain synthetic fuels. Based on this premise, this work aimed to develop new catalysts with copper promoted by molybdenum supported on zeolite (Cu-Mo/HZSM-5) to valorise CO₂ in methanol and dimethyl-ether (DME) and to promote the reaction of hydrogenation of carbon dioxide. For this purpose, copper (Cu) catalysts promoted by molybdenum oxide (MoO₃) were synthesized, supported on zeolite HZSM-5: 30%Cu-1%Mo/HZSM-5; 30%Cu-2.5%Mo/HZSM-5 using the sequential impregnation technique at incipient moisture. X-ray diffractometry (XRD) showed the presence of copper (CuO) and molybdenum (MoO₃) metallic oxides in the calcined catalysts. Furthermore, it was found that the crystal structures of zeolite (HZSM-5) maintained their structural integrity. Thermogravimetric analysis (TGA) can claim that there was no significant loss of mass in the catalysts and support (<8%) confirming their high thermal stability. The programmed reduction temperature indicated the need for a pre-reaction step, promoting the reduction of only copper oxides at a temperature of 400°C. The results obtained in the X-ray spectroscopic analysis (EDX) of both catalysts provide Cu/Mo mass ratios close to the gravimetric calculations performed in the laboratory. The Temperature Programmed Desorption of ammonia (TPD-NH₃) indicated the presence of a weak acid center in the low temperature region between 100 and 350°C and a moderate/strong acid center in the high temperature region between 350 and 600°C support and catalysts. The textural analysis showed a reduction in the catalytic activity due to the moderate clogging of the mesopores of the catalysts due to the impregnation of the precursor solutions, where the zeolite suffered reductions in the pore volume of approximately 45% and a loss of surface area between 15 and 17% approximately, giving the 30%Cu-1%Mo/HZSM-5 catalyst more promising textural properties for better product conversions in the CO₂ hydrogenation reaction.

Keywords: Copper. Carbon dioxide. DME. Hydrogenation. Methanol. Zeolite.

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1	O Fenômeno da difração de raios X em um cristal	30
Figura 3.2	Difratômetro de Raios-X, Modelo: D8 ADVANCE da Bruker	31
Figura 4.1	Difratogramas de Raios-X do suporte e dos catalisadores calcinados	36
Figura 4.2	Curva termogravimétrica do suporte HZSM-5 obtida sob taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ em atmosfera de nitrogênio	37
Figura 4.3	Curva termogravimétrica do catalisador 30Cu-1Mo/HZSM-5, obtida sob taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ em atmosfera de nitrogênio	38
Figura 4.4	Curva termogravimétrica do catalisador 30Cu-2,5Mo/HZSM-5, obtida sob taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ em atmosfera de nitrogênio	38
Figura 4.5	Perfil de RTP- H_2 do 30Cu-2,5Mo/HZSM-5	39
Figura 4.6	Perfil de RTP- H_2 do 30Cu-1Mo/HZSM-5	40
Figura 4.7	Perfis de DTP- NH_3 dos catalisadores e do suporte	42
Figura 4.8	Isotermas de adsorção/dessorção de N_2 a 77 K, do suporte e dos catalisadores	44

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1	Composição da zeólita comercial ZSM-5 via EDX	28
Tabela 3.2	Sistemas catalíticos para reações de hidrogenação do CO ₂	29
Tabela 4.1	Perfil composicional dos catalisadores via EDX	41
Tabela 4.2	Propriedades texturais dos catalisadores estudados	45

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	13
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	15
2.1 PROBLEMÁTICA ENVOLVENDO O DIÓXIDO DE CARBONO.....	15
2.2 REAÇÕES DE HIDROGENAÇÃO CATALÍTICA DE CO ₂ NA SÍNTESE DE METANOL.....	18
2.3 REAÇÕES CATALÍTICAS NA SÍNTESE DE DIMETIL-ÉTER.....	22
2.4 TERMODINÂMICA E IMPORTÂNCIA DO ESTUDO CATALÍTICO DA REAÇÃO DE HIDROGENAÇÃO DE CO ₂	25
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	28
3.1 SUPORTE CATALÍTICO (ZEÓLITA).....	28
3.1.1 Preparação do suporte HZSM-5.....	28
3.2 PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES.....	29
3.3 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES.....	29
3.3.1 Difração de raios-X (DRX)	30
3.3.2 Análise termogravimétrica	31
3.3.3 Redução à temperatura programada.....	32
3.3.4 Espectroscopia de raios-X (EDX).....	33
3.3.5 Dessorção à temperatura programada de amônia.....	33
3.3.6 Análise textural	34
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	36
4.1 DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X.....	36
4.2 DETERMINAÇÃO DA ESTABILIDADE TÉRMICA VIA ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA.....	37
4.3 REDUÇÃO À TEMPERATURA PROGRAMADA COM HIDROGÊNIO.....	39

4.4 ESPECTROSCOPIA DE RAIOS-X (EDX).....	41
4.5 DESSORÇÃO À TEMPERATURA PROGRAMADA COM AMÔNIA	42
4.6 ANÁLISE TEXTURAL.....	43
5 CONCLUSÕES.....	47
REFERÊNCIAS.....	49

1 INTRODUÇÃO

Muito vem se discutindo sobre as problemáticas advindas do uso de combustíveis fósseis como a principal fonte energética para as atividades econômicas atuais. Além da sua finitude, a emissão de gases poluentes, em especial o dióxido de carbono (CO_2), vem acarretando mudanças climáticas expressivas e até mesmo irreversíveis no planeta (Xiong *et al.*, 2019).

Nesse contexto, mesmo que não haja perspectivas de esgotamento desses recursos a curto prazo, é indiscutível que sua taxa de consumo não poderá se manter de forma indefinida por mais décadas. O risco de uma futura recessão econômica associado à sua escassez e a uma crise ecológica tornam-se preocupações recorrentes no meio científico (Rand; Dell, 2005).

Diante do exposto acima, Ouyang *et al.* (2017) afirmam a inegável necessidade de se buscar uma matriz energética mais diversificada que atenda a todos os ramos da atividade antrópica e ao mesmo tempo promova a reciclagem de CO_2 , direcionando-o à produção de mercadorias com alto valor agregado. Desse modo, a hidrogenação do dióxido de carbono em metanol e dimetil-éter (DME) surge como um caminho promissor, principalmente quando considera-se o desenvolvimento de catalisadores cada vez mais eficientes tanto no que confere a sua atividade e estabilidade quanto a sua seletividade para taxas de rendimento ainda maiores na geração de metanol (Dasireddy *et al.*, 2018). O metanol pode ser utilizado como combustível, no preparo de diversos materiais no ramo industrial como por exemplo o formaldeído, além de ser usado como solvente em diversas reações químicas e através da sua desidratação intramolecular obtém-se o DME (Marcos *et al.*, 2019). Por sua vez, o dimetil-éter possui a vantagem de ser produzido a partir de várias matérias-primas e diferentes processos. O DME também apresenta baixos índices de dióxido de carbono (CO_2) e óxidos de nitrogênio (NO_x) durante a sua combustão, sendo menor em até 90% que o encontrado no diesel, além da inexistência do óxido de enxofre e fuligem (Kiss; Suszwalak, 2012).

Apesar da atraente premissa, o processo de hidrogenação de CO_2 enfrenta algumas barreiras científicas e econômicas. No âmbito do estudo catalítico, é necessário que se tenha um entendimento consolidado acerca dos mecanismos detalhados das reações, devendo-se compreender melhor as sucessivas interações

de cada componente do catalisador, que são os promotores, suporte e fases ativas. Utilizando-se desse conhecimento técnico, pode-se alcançar a otimização de um catalisador para maior estabilidade, atividade e seletividade, de forma a aumentar a produtividade reativa e consequentemente, obter maiores conversões de CO_2 em produtos e maior seletividade a metanol (CH_3OH) e dimetil-éter (DME). Condições operacionais como temperatura, velocidade espacial e pressão podem ser investigadas para melhoria do processo, pois atualmente o processo demanda elevada pressão (aproximadamente 50 bar) e temperaturas moderadas (aproximadamente 250°C) (Cabral, 2019).

A procura por sustentar esse processo em escala industrial, do modo mais viável economicamente, sendo suportado por materiais que otimizem as condições operacionais, vem cada vez mais tomando destaque nos estudos sobre hidrogenação do dióxido de carbono para gerar metanol e dimetil-éter. Assim, espera-se que este trabalho impulse estudos para a identificação de um processo como sendo o mais eficiente, através do desenvolvimento e análise de um sistema catalítico inédito.

À vista de tudo relatado, o objetivo deste trabalho visa o desenvolvimento de novos catalisadores com cobre promovido por óxidos de molibdênio (MoO_3) suportados em zeólita (Cu-Mo/HZSM-5) para valorização do CO_2 em metanol e dimetil-éter, de forma que contribuam para o estudo da hidrogenação catalítica de dióxido de carbono. A fim de atender tal objetivo geral, este trabalho teve como objetivos específicos:

- Preparação dos catalisadores trifuncionais contendo cobre, promovido por diferentes percentuais de MoO_3 , suportados em zeólita HZSM-5: 30%Cu-1%Mo/HZSM-5 e 30%Cu-2,5%Mo/HZSM-5;
- Caracterização dos catalisadores a partir de diferentes técnicas: difração de raios-X (DRX), espectroscopia de raios X (EDX), análise textural (BET, BJH, t-plot), redução a temperatura programada (RTP), análise termogravimétrica (TGA) e dessorção à temperatura programada de amônia (TPD- NH_3);
- Avaliação das propriedades dos desenhos catalíticos para uma reação de hidrogenação de CO_2 e análise da influência da variação do teor de promotor (MoO_3) sobre as propriedades dos catalisadores trifuncionais como indicativo de uma configuração composicional mais eficiente.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Este tópico tem o objetivo de apresentar a revisão da literatura necessária para o desenvolvimento do trabalho. O foco da pesquisa está acerca dos conteúdos envolvendo dióxido de carbono, processos reacionais na obtenção de metanol e dimetil-éter, além da abordagem de conceitos que favoreçam o entendimento dos resultados obtidos.

2.1 PROBLEMÁTICA ENVOLVENDO O DIÓXIDO DE CARBONO

O dióxido de carbono desempenha um papel fundamental na manutenção da vida no planeta através da sua ciclagem naturalmente harmoniosa que foi desenvolvida pela dinâmica envolvendo os processos metabólicos dos seres vivos (Houghton, 2014). Contudo, sua excessiva quantidade encontrada principalmente na atmosfera vem deflagrando uma perturbação nos ciclos biogeoquímicos do planeta, de modo que mesmo havendo mecanismos naturais para o amortecimento químico dos impactos causados, como por exemplo sua absorção pelos oceanos, os danos ambientais que vêm sendo causados são alarmantes (Bates, 2019).

Desde o final do século 19, a emissão de dióxido de carbono na atmosfera vem aumentando de forma descontrolada, causando uma gradual deterioração ambiental e fomentando uma série de adversidades como a desregulamentação no efeito estufa e a acidificação dos oceanos. Isso se deve, em linhas gerais, ao uso primário de combustíveis fósseis na matriz energética, como carvão e petróleo, que foram essenciais para o desenvolvimento tecnológico da humanidade e são responsáveis por impulsionar progressivamente a economia de todas as nações até os dias contemporâneos (Abokyi *et al.*, 2019).

Esta crescente dependência energética é uma das consequências proporcionadas pelo aumento na qualidade e estilo de vida moderno. Nesse contexto, a relação entre a qualidade do meio ambiente e o crescimento econômico estabeleceu-se em lados opostos da balança, criando desafios constantes no meio científico, que busca estabelecer um equilíbrio entre a poluição gerada e o bem-estar social por meio do aprimoramento gradual de tecnologias já existentes. Diversos

estudos poderiam analisar esse equilíbrio econômico-ambiental através da curva de Kuznets, um parâmetro de investigação que indica, em um curto prazo de tempo, o aumento de emissão de poluente por parte de um indivíduo à medida que este ganha poder aquisitivo, contudo também correlaciona que se alcança um ponto de virada e que o aumento da renda *per capita* implica a longo prazo em uma emissão inferior de CO₂ na atmosfera (Bhattacharya *et al.*, 2017; Ardaksni; Seyedaliakbar, 2019).

O permanente crescimento do consumo de energia também está ligada a extração dos recursos naturais, que por sua vez consome 80% da energia mundial e corresponde à metade das emissões mundiais de CO₂, de modo que além de gerar o esgotamento dos mesmos, vem sendo responsável por 90% da perda de biodiversidade (Sun *et al.*, 2021). Dessa forma, o consumo de energia, urbanização e crescimento econômico estão inter-relacionados, de forma que promovem uma maior cinética na deterioração ambiental, não podendo então ser negligenciados os seus impactos na emissividade de CO₂ (Jiang *et al.*, 2022).

Um dos fatores que agravam o acúmulo desse gás na atmosfera são as constantes queimadas e desmatamentos que ocorrem pelo mundo, tendo aumentado no Brasil para 29% entre os anos de 2015 e 2016, de modo que a emissão média anual de dióxido de carbono apenas na Amazônia brasileira foi calculada como sendo em torno de 301 ± 53 milhões de toneladas por ano (Amaral *et al.*, 2019).

Dessa forma, potencializa-se o agravamento das mudanças do clima, pela incapacidade crescente do meio-ambiente de absorver os gases estufa provenientes da combustão de derivados petroquímicos, acarretando o aquecimento do planeta (Abd *et al.*, 2020).

Esta grande parcela do CO₂ liberada para a atmosfera se deve como efeito colateral da atual inexistência de uma tecnologia competitiva que possua a capacidade de captar e transformar o CO₂ de modo a utilizá-lo como uma matéria-prima para produzir insumos orgânicos (Chen *et al.*, 2021).

Seguindo esta lógica, para mitigar os efeitos envolvendo esta deficiência tecnológica, surge-se então como um caminho promissor o desenvolvimento de métodos que abordam a utilização de Carbono (*carbon capture and utilization – CCU*), que seria anteriormente emitido na atmosfera após um processo de combustão. O CO₂ obtido através deste processo poderia ser utilizado como uma fonte abundante e

barata de matéria-prima na produção de biocombustíveis limpos de alto valor agregado como por exemplo o metanol e o dimetil-éter (Miranda, 2018; Kar *et al.*, 2019).

Esse processo tem grande potencial para refrear a taxa dos impactos ambientais no planeta, embora seja necessário que haja um aprimoramento na sua integração para implantar o CO₂ eficientemente como base na produção industrial de metanol consoante a oferta de perspectivas viáveis à redução da dependência dos combustíveis fósseis (Nyári *et al.*, 2020).

Introduzindo o conceito de “economia do metanol”, George Olah (2009) estabeleceu que a produção de metanol teria capacidade de ter uma pegada zero carbono, podendo gerar até mesmo um saldo negativo no acúmulo do óxido na atmosfera, análogo a uma captura e reuso de CO₂ de plantas com seu feito fotossintético.

No cenário industrial, a China progrediu nos últimos anos em relação à hidrogenação de CO₂ a partir da construção e operação de uma planta piloto no projeto denominado “Combustível solar líquido – desenvolvimento tecnológico da síntese de metanol através da hidrogenação de CO₂” alcançando, em uma única passagem, 70% de seletividade e mais de 20% de conversão de CO₂, além de elevada pureza. Seguindo a mesma linha, a Europa por meio do consórcio metCO₂ (combustível metanol através de CO₂) arquitetou, em Niederauss, uma planta piloto com capacidade de produção de 500 toneladas de metanol por ano (Ra *et al.*, 2020).

Os processos de hidrogenação catalítica de CO₂ já vem sendo considerados os processos mais viáveis para mitigar as emissões massivas de carbono na atmosfera, tanto em termos de praticidade como no âmbito comercial, a exemplo temos a rota comercial envolvendo a síntese de FT/Fischer-Tropsch na produção de compostos de hidrocarbonetos úteis (Choi, 2017).

Diante desse cenário, promover a inclusão de novas tecnologias que ajudem a mitigar os efeitos nocivos dos gases poluentes no meio ambiente de forma ativa, como hidrogenação catalítica de CO₂, é uma estratégia essencial para impulsionar a relação entre desenvolvimento humano e sustentabilidade para uma fonte energética a base de metanol e dimetil-éter, de modo a se obter a reciclagem de carbono que seria dispersado na atmosfera (Leonzio, 2018).

2.2 REAÇÕES DE HIDROGENAÇÃO CATALÍTICA DE CO₂ NA SÍNTESE DE METANOL

Em sua origem, o metanol era produzido por destilação a seco de madeira e era tido apenas como um subproduto na produção de carvão vegetal. Desse modo, até os anos de 1920, a madeira era a única fonte conhecida para se obter o metanol, mas logo depois a empresa química alemã BASF começou a utilizar o carvão, e posteriormente o gás natural, para produzir gás de síntese (uma mistura de gás hidrogênio e monóxido de carbono) e transformá-lo no álcool tendo o catalisador a base de zinco e cromo e condições de temperatura e pressão de 300 bar e 400°C (Olah, 2009).

Décadas depois, a empresa Imperial Chemical Industries realizou o processo sob pressões que variavam entre 50-100 bar e temperaturas de 200-300°C, mas nesse caso foi introduzido um catalisador Cu-ZnO, que tornou mais viável a dependência da alta pressão devido a relação entre seus componentes explicadas anteriormente.

Posteriormente, entende-se a importância da natureza do sítio metálico e do suporte para obtenção de maiores rendimentos na reação de hidrogenação, sendo necessário analisar as propriedades dos materiais utilizados como porosidade e dispersão e controlar a influência de diversas variáveis de condições operacionais como pressão, temperatura e tempo espacial sobre estas especificidades (Liu *et al.*, 2003).

No ano de 2007, o conjunto de catalisadores e suporte CuO/ZnO/ZrO₂ foram sintetizados via co-precipitação reversa sob irradiação de ultrassom. O resultado obtido foi uma melhoria considerável na exposição total da superfície e um aumento significativo de área superficial e na dispersão da fase metálica ativa, promovendo uma maior conversão em metanol (Arena *et al.*, 2007).

No ano de 2009, pesquisas relatam que catalisadores a base de zinco (Zn), cobre (Cu), cromo (Cr) e paládio (Pd) podem ser usados para maximizar o rendimento e a seletividade do metanol, além de minimizar formação de subprodutos indesejados como metano, dessa forma, passaram a ser comumente utilizados (Lim *et al.*, 2009).

No ano de 2011, Guo e seus colaboradores investigaram os efeitos da temperatura da calcinação nas propriedades físico-químicas do sistema catalítico CuO/ZnO/ZrO₂, que foi preparado pela reação de estado sólido, e observou-se que a dispersão do catalisador diminui com aumento da temperatura da calcinação e a que atividade mais alta foi alcançada usando o catalisador calcinado a 400°C.

Em 2016, Li e seus colaboradores sintetizaram catalisadores bifuncionais CuO-ZnO-ZrO₂/HZSM-5 através de uma rota de estado sólido e percebeu-se então que o CuO-ZnO-ZrO₂ tem um contato íntimo com HZSM-5, então o metanol pode ser desidratado para formar DME rapidamente após a sua formação. Observou também que os catalisadores bifuncionais são fortemente influenciados pela temperatura de calcinação, de modo que, com o aumento da temperatura, a conversão de CO₂, seletividade e rendimento de DME diminuíram devido à redução da área de superfície do cobre metálico, da capacidade de adsorção de CO₂ e da redutibilidade de CuO.

No ano de 2016, foi avaliado o Pd/ZnO como catalisador para a hidrogenação do dióxido de carbono na formação de metanol, utilizando o método de imobilização no sol para preparação do catalisador e usando parâmetros operacionais de temperatura variando entre 100-350°C, chegou-se uma conversão de CO₂ em torno de 15% (Bahruji *et al.*, 2016).

Foram sintetizados uma gama de catalisadores (Cu, Pd, Co e Fe/Mo₂C) na hidrogenação de CO₂ e todos avaliados entre uma faixa de temperatura variando entre 135-200°C, em solvente líquido de 1,4-dioxano. O Mo₂C serviu como suporte e co-catalisador, obtendo-se o metanol como o principal produto a 135°C. Percebeu-se que o Cu e o paládio (Pd) adicionados na alta área de superfície do Mo₂C aumentaram o rendimento na produção do álcool, enquanto Co e Fe aumentaram a produção de hidrocarbonetos C₂+ (Chen *et al.*, 2016).

Neste caso, o catalisador trimetálico (Co-Na-Mo) foi avaliado na hidrogenação direta de CO₂ para gerar hidrocarbonetos, percebeu-se que a área superficial do suporte assim como a interação metal-suporte tiveram um efeito significativo sobre a atividade do sistema. Verificou-se que aumentando o tamanho das partículas de cobalto em aproximadamente 15 nm, usando um suporte de SiO₂ e ZSM-5, a conversão de CO₂ também aumenta, assim como a seletividade para gerar hidrocarbonetos. Contudo, o efeito contrário ocorre quando se tem o aumento do tamanho destas partículas para uma faixa de comprimento entre 25-30 nm,

ocasionando o comprometimento da conversão global de CO_2 , porém alcançando uma menor seletividade a metano e maior formação de hidrocarbonetos insaturados (Owen *et al.*, 2016).

Em 2017, Ouyang e seus colaboradores usaram dois tipos de Co_3O_4 com morfologias diferentes para suportar nanopartículas de Pt em catalisadores Pt/ Co_3O_4 , sendo a atividade do catalisador estudada na síntese de álcool superior via hidrogenação de CO_2 em reator de leito fixo operado a 20 bar e 190–230°C. Ambos os dois catalisadores Pt/ Co_3O_4 deram conversão estável de CO_2 e maior seletividade de álcool relativa sob condições de reação moderada.

Uma série de catalisadores de sulfeto (Mo-Co-K) foram avaliados e preparados por co-precipitação, apresentando relação molar de K/Mo e Co/Mo entre 0,3-1,2 e 1,0, respectivamente. Eles apresentaram altas conversões de CO_2 e seletividades elevadas para álcoois totais e álcoois C_2+ sob condições reacionais (320°C, 120 bar e 30 mL.g⁻¹.h⁻¹). Utilizou-se também o catalisador $\text{Mo}_{1,0}\text{Co}_{1,0}\text{K}_{0,8}$ -sulfeto de modo que obtiveram uma conversão total de CO_2 de 28,8% e uma conversão de CO de 12,6%, incluindo seletividades para a álcoois de 81,8% e álcoois C_2+ (livres de CO) de 10,9% (Liu *et al.*, 2017).

Em 2018, Sriakkarin e seus colaboradores estudaram o efeito da temperatura variando entre 180 a 260°C com razões molares de CO_2 e H_2 também variando entre 1:1 a 1:4 no rendimento da seletividade do metanol na reação sobre um catalisador a base de Cobre (Cu) e Ferro (Fe) suportados na zeólita ZSM-5 em um reator de leito fixo. Obtiveram, então, um aumento da conversão de CO_2 sobre o catalisador 10Cu-10Fe/ZSM-5 na proporção molar de CO_2 e H_2 de 1:3 sob um campo magnético externo, de modo que a presença deste campo favoreceu o aumento da produção do álcool em 3,9% além de proporcionar a ocorrência da reação de hidrogenação em uma menor temperatura.

Em 2019, Xiong e seus colaboradores estudaram os catalisadores Cu/ZnCr para a hidrogenação de CO_2 em um reator de leito fixo e verificaram que a relação Zn/Cr teve um grande efeito sobre a seletividade de metanol, embora não influencie a atividade do catalisador em termos de conversão de CO_2 . Além disso, adicionaram cobalto no estudo da seletividade de CO e perceberam em seus resultados que ela diminuiu drasticamente, impactando inclusive no aumento considerável da seletividade do metano, gerando a diminuição da seletividade do metanol.

Avaliou-se diversos suportes Mo₂C revestido em nitrogênio e carbono dopado com enxofre (Mo₂C@NSC) que foram preparados por carbonização à temperatura programada do líquido iônico numa atmosfera N₂/H₂. O carboneto de molibdênio foi altamente disperso em NSC e seu tamanho médio foi de 3,1 nm quando o precursor foi carbonizado a 800°C, e logo ele foi utilizado como catalisador na hidrogenação de CO₂. Obteve-se então uma seletividade com cerca de 90% para o metanol e 0,405 g de MeOH/gcat/h. A conversão de CO₂ foi de mais de 16% em condições ótimas de reação. Também verificaram uma elevada resistência a desativação catalítica, com o catalisador ficando mais de 100 horas na corrente do reator de leito fixo (Han *et al.*, 2019).

Em 2020, Ren e seus colaboradores modificaram catalisadores de CuO/ZnO/Al₂O₃ (CZA) com diferentes teores de alumínio (Al) e zircônio (Zr) pelo método de co-precipitação e foram caracterizados para a síntese de metanol via hidrogenação de CO₂. Catalisadores bifuncionais, compostos de CZZA e HZSM-5, foram investigados para a síntese de dimetil-éter diretamente da hidrogenação de CO₂. O catalisador com composição otimizada de proporção atômica 4:2:1:0,5 para uma razão atômica de Cu/Zn/Zr/Al para sintetizar metanol e síntese de DME mostrou um rendimento máximo de 12,4% para o metanol e 18,3% para DME a uma temperatura de reação de 220°C e uma pressão de 27,6 bar.

Reparou-se que catalisadores In₂O₃/ZrO₂ e ZnO-ZrO₂ seriam mais seletivos que catalisadores à base de cobre, além de suportarem elevadas temperaturas. Contudo, a presença de cobre metálico seria necessária para a dissociação de H₂ e promover a fonte de hidrogênio. Ademais, suplementam a importância de se escolher catalisadores bem resistentes a altas temperaturas, mas o diferencial seria a capacidade de não desativação pela água formada como subproduto (Jiang, 2020).

Ainda, Wang *et al.* (2020) relataram o controle do desempenho catalítico da Cu-ZnO-ZrO₂ através das interações entre os componentes na hidrogenação de CO₂ em metanol, evidenciando que a adsorção e conversão de CO₂ tem como sítios ativos as interfaces ZnO-ZrO₂, enquanto a presença de Cu metálico mostrou-se necessária para facilitar a dissociação e disponibilidade de hidrogênio para a geração de metanol a partir de CO₂.

Compreendeu-se melhor da função do molibdênio (Mo) utilizando um catalisador Cu/SiO₂ para hidrogenação de carbonato de etileno em metanol,

empregando gráficos de Arrhenius para analisar as barreiras de energia de ativação aparente (E_a), os resultados indicaram uma E_a de $153,7 \text{ kJ.mol}^{-1}$ para o catalisador de Cu/SiO₂, enquanto que para o catalisador 0,5Mo-Cu/SiO₂ a E_{ap} foi de $115,8 \text{ kJ.mol}^{-1}$, sugerindo que uma dopagem de metal (Mo) pode reduzir consideravelmente a E_a e aumentar a eficiência catalítica (Yang *et al.*, 2020)

2.3 REAÇÕES CATALÍTICAS NA SÍNTESE DE DIMETIL ÉTER

O dimetil-éter é uma molécula não tóxica, nem cancerígena ou corrosiva que se encontra em estado gasoso em condições normais de temperatura e pressão (Arcoumanis *et al.*, 2008). Consoante a isso, possui diversas vantagens que contribuem fortemente a sua integração logística, em razão de dispor de propriedades químicas semelhantes ao GLP (gás liquefeito de petróleo) de modo que as diretrizes, a infraestrutura e os códigos de segurança já estabelecidos desse gás podem abranger sua linha de uso, como na sua estocagem, transporte e consumo. Dessa forma, além da capacidade de ser misturado ao GLP, ele tem até mesmo os requisitos necessários para ser usado isoladamente como seu substituto industrial (Mondal; Yadav, 2019).

Em 1997, estudos indicaram que os catalisadores ácidos comumente usados na desidratação do metanol eram zeólitas, principalmente ZSM-5 e alumina. A zeólita ZSM-5, Zeolite Socony Mobil, onde 5 se refere a abertura dos poros medidos em angström, apresenta-se como um sistema ortorrômbico, com poros formados por anéis de 10 membros divididos em dois sistemas de canais que se transpõem, sendo um retilíneo ($5,1 \times 5,7 \text{ \AA}$) e outro sinusoidal ($5,4 \times 5,6 \text{ \AA}$) (KUBŮ *et al.* 2019). As zeólitas apresentam uma elevada acidez devido à presença dos sítios ácidos de Brønsted e de Lewis, enquanto a alumina apresenta apenas sítios de Lewis, esses fatores corroboram para melhores rendimentos na desidratação do metanol para DME (Xu *et al.*, 1997).

Entretanto, ao se elevar a acidez da zeólita ocasiona-se uma diminuição da seletividade para o DME, gerando subprodutos, como hidrocarbonetos. Outrossim, é possível provocar a desativação da ZSM-5 pela formação de coque no interior de seus microporos. Esse fato é menos propício de ocorrer com a alumina e por essa razão

que ela é industrialmente mais utilizada na síntese de DME a partir de metanol (Rostami *et al.*, 2016).

No ano de 2011, Liu e seus colaboradores prepararam catalisadores de ácido sólido por precipitação e método de impregnação a fim de melhorar sua atividade e estabilidade para síntese de dimetil-éter a partir da desidratação do metanol. Foram usados para a desidratação do metanol a $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ e a alumina modificada como catalisadores, e associados com Nb_2O_5 , percebeu-se que a conversão de metanol é aumentada e o número de sítios ácidos também aumentaram pela modificação. Na reação química de síntese de DME, verificou-se que o Nb_2O_5 modificou o $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, de modo que o catalisador exibiu uma maior atividade na faixa de temperatura 240-260°C.

No ano de 2014, Sliwa e seus colaboradores sintetizaram o DME via gás síntese sobre catalisadores híbridos, sendo Cu/Zn/Al como parte metálica e K10-montmorillonita como parte ácida. Também, foi analisada a montmorillonita modificada com $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 23,5\text{H}_2\text{O}$. No estudo, investigaram o impacto das diferenças de acidez de Brønsted das funções ácidas na atividade dos catalisadores híbridos no processo de gás de síntese para DME. Percebeu-se que quando a função metálica exibiu maior atividade de metanol e sendo a taxa de desidratação do metanol limitada pela acidez insuficiente de K10, então o uso de TPA-K10 de maior acidez no catalisador híbrido aumentou significativamente o rendimento em DME. Dessa forma, concluiu-se que a modificação da argila com TPA gerou melhorias na acidez, favorecendo uma melhor seletividade para o DME em ambos os casos.

Em 2016, Silva e seus colaboradores utilizaram o catalisador de Cu-Zn e um suporte de Al_2O_3 e de Nb_2O_5 que foram preparados pelos métodos de impregnação e co-precipitação voltados para a hidrogenação do CO_2 em DME. Observou-se que a conversão de CO_2 depende da temperatura e da pressão para a síntese de DME, que no caso foram utilizadas como sendo 50 bar e 270°C. Percebeu-se também que a seletividade para DME está associada à acidez do suporte. Desta forma, a baixa acidez de Nb_2O_5 refletiu em uma menor capacidade de desidratação de metanol, quando comparada a Al_2O_3 .

Em 2017, Catizzzone e seus colaboradores usaram variadas de peneiras moleculares com diferentes acidez e sistema de canais de sílico-aluminato (zeólitas) a sílico-aluminofosfato (SAPO-34) foram sintetizadas, caracterizadas e testadas como

catalisadores para a produção de DME via desidratação de metanol em fase de vapor. Obtiveram então uma alta conversão de metanol e DME nas zeólitas, mas perceberam que a estabilidade do catalisador e a formação de coque eram fortemente dependentes da configuração dos canais.

Em 2018, Bonura e seus colaboradores analisaram o comportamento catalítico do híbrido Cu-Zn-Zr/FER na reação de hidrogenação direta de CO₂ para DME, e considerando os efeitos das propriedades estruturais e superficiais induzidas no sistema pela ferrierita, utilizaram uma atividade inicial comparável sob as condições experimentais (T= 220-260°C; P=30 bar; GHSV = 8800 NL/kgcat/h). As amostras de catalisador exibiram um comportamento diferente em termos de estabilidade, com um decaimento progressivo iniciado no híbrido contendo ferrierita em maior acidez. Amostras utilizadas evidenciaram uma sinterização significativa de metais durante a reação, proporcional à relação Si/Al. A perda de área superficial metálica foi principalmente relacionada com a formação de água.

O comportamento cinético na desidratação do metanol em DME envolvendo a utilização de várias zeólitas SAPO's 11 e 18, além da HZSM-5 também foi alvo de Investigação. Com diferentes níveis de acidez, a zeólita SAPO-11 demonstrou um bom desempenho para desidratação de metanol, com rendimento de DME acima de 80% e formação insignificante de parafina. Além disso, foi realizada uma avaliação do catalisador bifuncional CuO–ZnO–ZrO₂/SAPO-11 na síntese de DME em etapa única (com relação massa metálica:ácido de 1:2) de forma que este catalisador apresentou um comportamento cinético estável com a alta seletividade para DME (Sánchez-contador *et al.*, 2018).

Observou-se a conversão e as seletividades dos produtos na reação de desidratação de metanol em DME e hidrocarbonetos em relação aos parâmetros como efeito da temperatura de reação, o tempo de contato e o tempo de campanha. Através da avaliação de várias zeólitas com diferentes estruturas porosas (ZSM-12, ZSM-22 e EU-1), constataram que a ZSM-22 exibe os melhores desempenhos durante a conversão de metanol em DME entre uma faixa de temperatura de 180 - 240°C como consequência da seletividade de forma particular que inibe a formação e desativação do coque (Catizzzone *et al.*, 2018).

Em 2019, Mondal e Yadav realizaram um levantamento de estudos acerca dos processos de síntese de DME, catalisadores e condições operacionais. Percebeu-se

que os principais obstáculos do processo é a desativação do catalisador, devido à geração de água e depósito de coque na superfície do catalisador ácido. Na literatura, vários catalisadores foram testados para a função ácida na reação desidratação de metanol e a HZSM-5 e mostra frequentemente maior tolerabilidade à água e melhor atividade. Não obstante a isso, evidenciou-se também que os métodos de preparação do catalisador têm um efeito considerável nas propriedades do catalisador e verifica-se que a co-precipitação juntamente com a sedimentação e co-precipitação juntamente com irradiação de ultrassom foram os métodos de preparação de catalisador mais adequados para alcançar alta atividade. O desempenho de qualquer processo de síntese DME é extremamente afetado por vários parâmetros operacionais. Constataram inclusive que para a conversão de CO_2 em DME, a pressão operacional ideal é 30 bar e a temperatura variando entre a faixa de 270–275°C. Além disso, a conversão direta de CO_2 é muito difícil, devido a quantidade de água produzida via reação reversa WGS, e como diversos dados convergem para a noção de maior rendimento de DME para hidrogenação de CO, a co-alimentação deste óxido no processo pode converter água em H_2 por meio de reação WGS e conversão do CO_2 no processo tenderia a aumentar.

2.4 TERMODINÂMICA E IMPORTÂNCIA DO ESTUDO CATALÍTICO DA REAÇÃO DE HIDROGENAÇÃO DE CO_2

Como dito anteriormente, o aumento nas emissões de CO_2 vem gerando mudanças climáticas intensas por todo o planeta, ocasionando o aumento da temperatura global. Devido a propriedades termodinâmicas do dióxido de carbono, que influenciam fortemente em sua alta estabilidade molecular, como possuir um alto estado de oxidação, o tornam um gás praticamente inerte (Yang *et al.*, 2021).

Dessa forma, por conta da sua baixa energia, apenas carbonatos são mais estáveis que CO_2 , sendo necessário converter CO_2 por meio de reações envolvendo uma grande quantidade de energia, pois a maioria de seus produtos são menos estáveis (Winck, 2021). Logo, é preciso que substâncias com altos valores energéticos entrem em contato com suas moléculas de modo a favorecer suas ativações e através dessa desestabilização (Ali *et al.*, 2015), espera-se que formem

compostos intermediários que facilitem seu uso na reação global, sendo o hidrogênio um composto de alta energia que atenderia os requisitos necessários para conversão de dióxido de carbono, inserindo-o como um bloco sustentável de construção para diversos produtos químicos valiosos (Saeidi *et al.*, 2014).

Podemos concluir que não sendo uma molécula altamente energética usada como co-reagente, temos que as reações envolvendo CO₂ são majoritariamente endotérmicas, como visto na catálise heterogênea pelo uso de suportes em metais como catalisadores, que utilizam a quimissorção do CO₂ e H₂ para promover sítios ativos e diminuir a barreira de ativação (Jia, 2017).

Sendo os aspectos termodinâmicos do equilíbrio na síntese de metanol um fator limitante, torna-se imprescindível que se utilize catalisadores de preferência bifuncionais, tais como metais associados a um suporte ácido, comumente sendo zeólitas ou alumina, pois além de reduzir etapas na produção e aumentarem as conversões de CO₂, eles desempenham papéis bem definidos nas reações, sendo a parte metálica responsável pela hidrogenação do dióxido de carbono e cabe aos sítios ácidos otimizar a seletividade e formação de produtos. Atrelado a isso, outro fator importante que corrobora a uma dependência catalítica seria a reação reversa de “water gas shift” (WGS), $\text{CO}_2 + \text{H}_2 \leftrightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$, ($\Delta H^\circ = + 41,2 \text{ kJ/mol}$) que é termodinamicamente espontânea para o aumento de temperatura (SILVA, 2015), o que causa sérios problemas pois além da perda de reagentes fundamentais, a água gerada compete pelos sítios ativos ácidos do catalisador, podendo até mesmo os inutilizar, devido ao fato dela converter os sítios de Lewis em sítios de Brønsted Lowry (Carvalho, 2018).

Dessa forma, desenvolver catalisadores que não absorvam água (incluindo zeólitas hidrofóbicas) melhora a estabilidade e previne sua desativação permanente, de modo a viabilizar sua aplicação industrial (Ren *et al.*, 2020).

Diversos estudos vêm apontando o cobre (Cu) como uma base de catalisadores mais favoráveis a formação de metanol, devido ao fato da sua alta capacidade de dispersão, porosidade e sua extensa área de superfície serem favoráveis para a ação catalítica, sendo até mesmo correlacionado que maiores rendimentos de metanol são dependentes dessas propriedades do cobre. Atrelado a isso, essas características essenciais podem ser potencializadas pela interação Cu-

ZnO, pois o zinco, além de aumentar a dispersão do cobre, induz um efeito sinérgico entre a interface de interação do cobre e o óxido de zinco, o que pode ser fundamental para melhorar o desempenho catalítico (Ren *et al.*, 2019).

Ademais, segundo Bueno (2020), o cobre prioriza um tipo não dissociativo de hidrogenação da ligação C(Hx)O que a quebra da ligação C-O, de modo que favorece a formação de álcoois.

O que torna esse estudo catalítico complexo é a regência dos aspectos termodinâmicos e cinéticos dessas redes de reações, que estão intimamente relacionados a sua viabilidade econômica, haja adendo que em temperaturas mais elevadas a conversão de equilíbrio de CO₂ em metanol diminui regularmente por causa de sua propriedade exotérmica (Lei de Vant' Hoff), mas em pressões mais elevadas (50-300 bar) há uma maior conversão de CO₂ (Lei de Le Châtelier), o que é ostensivo (Jia *et al.*, 2016).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste tópico discorre-se sobre as informações específicas envolvendo a metodologia experimental utilizada na preparação, síntese e caracterização dos catalisadores, além dos materiais utilizados, baseado na metodologia proposta por Bezerra (2021).

3.1 SUPORTE CATALÍTICO (ZEÓLITA)

Foi utilizada a zeólita ZSM-5 modificada como suporte catalítico. A zeólita comercial ZSM-5 (SAR= 24) foi adquirida da Sentex Industrial Ltda, tendo as suas especificações composicionais, confirmadas pela análise EDX, descritas na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 – Composição da zeólita comercial ZSM-5 via EDX.

Especificações	ZSM-5
SAR	24,68
Al ₂ O ₃	3,8
SiO ₂	93,8
Na ₂ O	2,42
Cristalinidade	100%

Fonte: O Autor (2022)

3.1.1 Obtenção do suporte HZSM-5

Na obtenção da HZSM-5 (SAR= 24) fez-se um procedimento de secagem em estufa da zeólita amoniacal (NH₄-ZSM-5) a 110°C por um período de 12 horas e, em seguida, ela foi submetida a aquecimento em uma mufla, na presença de ar, a 550°C por 6 horas, sob uma taxa de aquecimento de 5°C.min⁻¹, eliminando componentes indesejáveis de modo a se obter os sítios ácidos.

3.2 PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES

Os catalisadores foram preparados a partir da forma ácida da zeólita, impregnados sequencialmente com metais, vindo de compostos contendo seus sais precursores numa solução aquosa de nitrato de cobre hemipentahidratado $[\text{Cu}(\text{N}_2\text{O}_6)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}]$ (MERCK, 99,9%) e heptamolibdato de amônio tetra hidratado $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ (MERCK, 99,9%). Os sais foram então solubilizados com água deionizada cujo volume total utilizado para impregnação foi determinado pelo produto da massa com o volume de poro considerado ($0,9 \text{ mL.g}^{-1}$) do suporte a ser utilizado.

Através de cálculos gravimétricos, foi estimado as quantidades de cada sal precursor considerando a porcentagem final dos metais cobre e molibdênio no catalisador. Preparou-se cerca de 4 g de cada catalisador, resultado nas quantidades dos sais utilizados: 4,40 g (30%) de nitrato de cobre Hemipentahidratado $[\text{Cu}(\text{N}_2\text{O}_6)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}]$; 0,09 g (1%) e 0,22 g (2,5%) de heptamolibdato de amônio tetra hidratado $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$.

Foram preparados dois (2) catalisadores a partir do suporte zeolítico denominados de: 30%Cu-1%Mo/HZSM-5; 30%Cu-2,5%Mo/HZSM-5, conforme Tabela 3.2.

Tabela 3.2 – Catalisadores sintetizados para reações de hidrogenação do CO_2 .

Catalisadores	Relação mássica Cu/Mo	Relação molar Cu/Mo	SAR
30%Cu-1%Mo/HZSM-5	30,0	45,3	24
30%Cu-2,5%Mo/HZSM-5	12,0	18,1	24

Fonte: o Autor (2022).

3.3 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

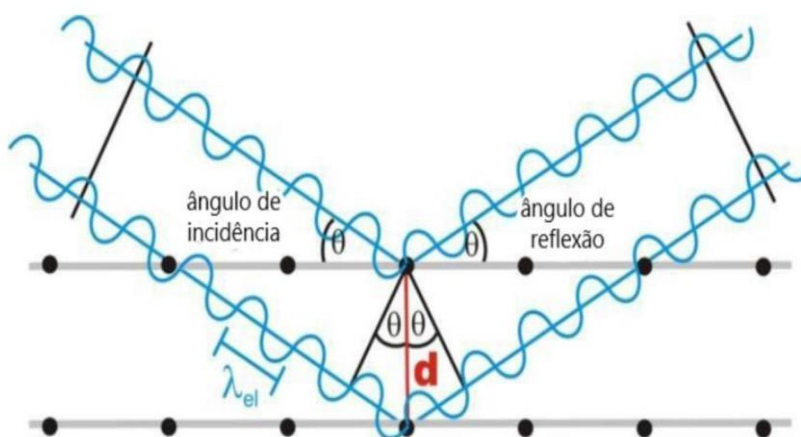
Nesse trabalho, foram realizadas as caracterizações dos catalisadores através das técnicas: difração de raios-X (DRX), espectroscopia de raios X (EDX), análise textural (BET, BJH, $t-p/ot$), redução a temperatura programada (RTP), análise termogravimétrica (TGA) e dessorção à temperatura programada de amônia (TPD- NH_3).

3.3.1 Difração de raios-X (DRX)

A difração de raios-X é uma técnica que investiga a cristalinidade para identificação das fases minerais presentes dos sólidos através de um fenômeno de espalhamento de radiação eletromagnética estimulada pela interação entre o feixe de raios-x incidente e os elétrons presentes nos átomos do material. Logo, a difração de raios-X é utilizada para o estudo das fases cristalinas, constatando a existência de fases de óxidos em vários planos cristalográficos (Medeiros *et al.*, 2020).

Dessa forma, o feixe de raios-X se difrata em várias direções em função da simetria do agrupamento de átomos e utilizando-se a Lei de Bragg, que relaciona o comprimento de onda dos raios X e o espaçamento interatômico ao ângulo do feixe difratado, pode-se interpretar a localização dos átomos no cristal através do padrão de intensidade. (Louis *et al.*, 2019):

Figura 3.1. O Fenômeno da difração de raios X em um cristal.



Fonte: (Silva, 2020)

Essa técnica se baseia nos resultados das interferências construtivas e destrutivas dos raios-X espalhados ao longo de sólido cristalino, sendo os mesmos gerados por um tubo de raios x filtrados para produzir uma radiação monocromática, colimados e direcionados para a amostra com o intuito de obter informações a respeito da estrutura cristalina do material de interesse. Dessa

forma, a difração de raios-X representa uma das principais técnicas de caracterização microestrutural de zeólitas cristalinas (Silva, 2020).

Os catalisadores preparados foram submetidos a técnica de difração de raios-X em um equipamento da marca Bruker, modelo D8 Advanced localizado no Laboratório de Refino e Tecnologias Limpas na Universidade Federal de Pernambuco. Os ensaios foram realizados com uma varredura angular 2θ de 3° a 70° , passo angular de $0,02^\circ$ e tempo de passo igual a 1 s. Foram utilizados nas análises: método de pó, filtro de níquel, radiações de Cu-K α ($\lambda=1,5406 \text{ \AA}$), voltagem de 30 kV e corrente do tubo de 30 mA.

Figura 3.2 Difratorômetro de raios-X D8 ADVANCE da Bruker.



Fonte: (Silva, 2020).

Por comparação dos espectros de difração de raios-X dos suportes com padrões do *International Centre for Diffraction Data* (ICDD), identificou-se os picos contidos nos difratogramas de modo qualitativo.

3.3.2 Análise termogravimétrica

A análise termogravimétrica (TGA) baseia-se no estudo da variação da massa de uma amostra através de uma termobalança que realiza a pesagem contínua dessa amostra em função da temperatura ou tempo até o final da análise com o objetivo de obter informações relevantes sobre a sua estabilidade térmica, a partir de ensaios que são realizados em atmosfera inerte ou oxidante.

Conforme a amostra decresce sua massa, ela gera uma curva onde a derivada varia gerando um gráfico com picos de perda de massa (Spiekerman, 2021).

A análise foi feita no equipamento NETZSCH ST A449 F3 Jupiter Instrument localizado no Laboratório de Refino e Tecnologias Limpas na Universidade Federal de Pernambuco.

3.3.3 Redução à temperatura programada

A técnica de redução à temperatura programada (TPR) se baseia na redução das espécies reduzíveis de uma amostra, passando-se uma corrente gasosa contendo uma determinada quantidade de hidrogênio gasoso, sendo este, usado como agente redutor para a caracterização de catalisadores metálicos.

Mantendo-se a velocidade constante, a temperatura do meio é aumentada progressivamente. Na saída do sistema, posiciona-se um detector de condutividade térmica (TCD), que faz a medição do consumo de hidrogênio durante o experimento, onde quantidade total de H_2 consumido determinando os equivalentes de redução presentes no catalisador e permite determinar os parâmetros cinéticos do processo de redução obtidas em função do tempo (ou temperatura). Desse modo, registra-se uma diminuição da quantidade de hidrogênio na saída, gerando um pico através do sinal obtido. A natureza química do componente redutível determina a posição do pico no perfil, e a área do pico reflete a quantidade de gás hidrogênio consumido (Flores, 2018).

As análises de TPR determinaram as melhores condições experimentais para redução dos metais presentes nos catalisadores em pó produzidos, de modo a verificar o efeito da adição do promotor (MoO_3).

Fez-se um pré-tratamento das amostras com a passagem de gás N_2 à uma vazão de $20 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ sob uma taxa de aquecimento de $2,5^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ com tempo de permanência de 30 minutos em 150°C .

Para a análise, a mistura gasosa redutora utilizada foi ar contendo 1,55% de H_2 , tendo-se uma vazão de $20 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ partindo da temperatura ambiente até 800°C com taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$.

A análise foi feita no equipamento Chemisorb 2720 da Micromeritics localizado no Laboratório de Refino e Tecnologias Limpas na Universidade Federal de Pernambuco.

3.3.4 Espectroscopia de raios X (EDX)

O sistema de espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS, EDX ou XEDS), também conhecido como espectroscopia de análise de energia dispersiva de raios-X EDXA) pode ser acoplado ao microscópio eletrônico de varredura (MEV), de modo a promover a visualização de uma fração da área da amostra em estudo. Esse método permite a obtenção de bons indícios acerca da composição química das superfícies das partículas a serem analisadas. (Vieira *et al.*, 2021).

Dessa forma, independentemente das fases estruturais nas quais se apresente o material, ela fornece a quantidade total de um determinado elemento químico presente na amostra, inclusive aqueles presentes em fases não cristalinas (Prado *et al.*, 2014).

A análise foi feita no equipamento Rigaku NEX DE VS localizado no Laboratório de Refino e Tecnologias Limpas na Universidade Federal de Pernambuco.

3.3.5 Dessorção à temperatura programada de amônia

A técnica de dessorção à temperatura programada de amônia (DTP-NH₃) é utilizada com o intuito de verificar informações acerca da força da acidez e distribuição de sítios ácidos ativos dos suportes e dos catalisadores (Schaffner *et al.*, 2021).

Para a análise, utilizou-se um sistema automatizado para caracterização de materiais (TPD/TPR/TPO) modelo AMI-90R localizado no Laboratório de Síntese de Catalisadores (LSCat) na Universidade Federal de Alagoas.

De modo a cumprir a análise, foi iniciado um tratamento com o objetivo de limpar os materiais utilizando um fluxo de gás Hélio (He) com vazão de 30

mL.min⁻¹ durante 40 minutos, aquecendo a amostra até 400°C com velocidade de aproximadamente 9,5°C.min⁻¹.

Análogo ao procedimento descrito na subseção (3.3.3), a caracterização por DTP-NH₃ implicou no uso de 200 mg de amostras a serem submetidas a uma redução a temperatura programada, com temperaturas variando numa faixa de 100 a 800°C com vazão de He 30 mL.min⁻¹ a 10°C.min⁻¹.

Com o metal presente no catalisador reduzido, procede-se à adsorção de NH₃ para a análise por DTP-NH₃. No equipamento utilizado, estão disponíveis uma fonte de gás inerte, o He, e a outra fonte gasosa de adsorvato (a amônia), diluído em gás Hélio (mistura de 2,005% NH₃ em He).

Posteriormente, a amostra reduzida foi posta em contato com a mistura gasosa de amônia diluída, sob vazão de 30 mL.min⁻¹ por 45 minutos em temperatura de 100°C. Ainda em 100°C, foi passado um fluxo de He, com vazão de 30 mL.min⁻¹, durante 60 minutos, onde foi retirado da amostra o material que não foi adsorvido ou fissorvido. Sucedeu-se um novo aquecimento até 800°C, com uma taxa de 10°C.min⁻¹, onde foi registrado o DTP-NH₃.

3.3.6 Análise textural

O estudo das medições das propriedades específicas de materiais realizada através do método de adsorção de nitrogênio, criado por Brunauer, Emmett e Teller (BET), busca determinar e analisar aspectos como área superficial, volume e distribuição de poros conferido as amostras (Alves, 2017).

Objetivando a obtenção dos valores detectáveis de adsorção, efetua-se a análise nas temperaturas de condensação do nitrogênio, desse modo apresentam-se os resultados na forma de isotermas de BET por meio de modelos que respondem ao comportamento da interação física entre o gás e a amostra. O uso de um gás inerte, no caso o nitrogênio, se faz devido ao fato dele apresentar uma baixa interação molecular com a amostra sólida (Narita, 2022).

A área da superfície do catalisador determina o quanto os reagentes conseguem acessar os sítios ativos. Dessa forma, desconsiderando fenômenos difusivos, a medida em que se aumenta a superfície disponível do catalisador,

maior será a quantidade de sítios ativos a serem utilizados, decorrendo numa maior conversão dos produtos (Brescia; Vasconcelos, 2022).

As amostras foram sujeitas à análise de adsorção e dessorção de N_2 a fim de se medir as seguintes propriedades superficiais: área específica, volume de mesoporos e distribuição do diâmetro de poros.

As isotermas de adsorção e dessorção de N_2 foram alcançadas através do equipamento Quantachrome modelo NOVA-2000 localizado no Laboratório de Processos Catalíticos-UFPE. Fez-se um pré-tratamento a uma temperatura de 300°C , sob vácuo por 3 horas nas amostras objetivando a remoção de impurezas presentes nos poros. Em uma faixa de pressão parcial (P/P_0) variando de 0,01 a 0,99, conseguiu-se as isotermas a 77 K.

Aplicou-se o método BET para obtenção da área específica dos catalisadores, assim como o método t-plot e as-plot para obtenção do volume e a área dos mesoporos, respectivamente. Através do método BJH, utilizou-se as isotermas de adsorção e dessorção de N_2 para determinar a distribuição do diâmetro de poros.

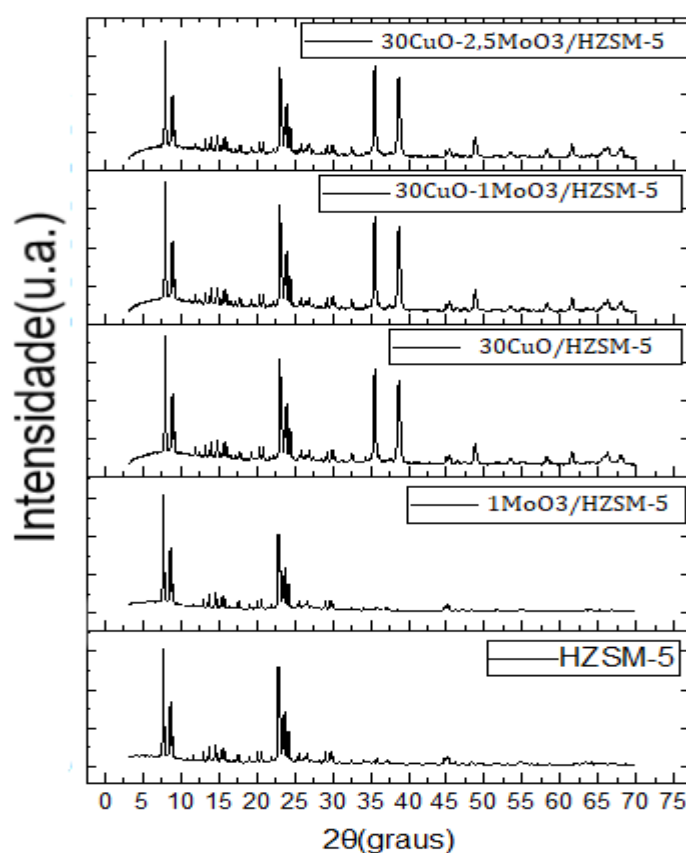
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X

Esta seção apresenta os difratogramas obtidos experimentalmente através da técnica de difração de raios-X (DRX) do suporte (HZSM-5) e dos catalisadores calcinados: 30Cu-1Mo/HZSM-5 e 30Cu-2,5Mo/HZSM-5.

Os difratogramas obtidos encontram-se a seguir, na Figura 4.1.

Figura 4.1 - Difratogramas de raios-X do suporte e dos catalisadores calcinados.



Fonte: o Autor (2022).

Através do banco de dados da IZA (International Zeolite Association), é possível obter descrições detalhadas acerca dos dados cristalográficos da zeólita HZSM-5. Pela Figura 4.1, observa-se que as zeólitas mantiveram suas estruturas cristalinas características inalteradas, mesmo após feito as impregnações individuais dos metais e calcinação do precursor, com a presença de cinco picos característicos: Um duplete ($2\theta = 7,8$ e $8,8^\circ$) e um triplete ($2\theta =$

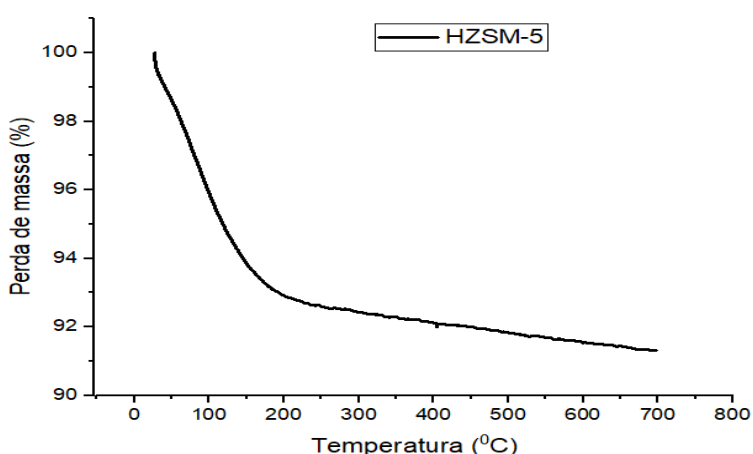
23, 23,8 e 24,5°), comprovando que são materiais bastante resistentes, conforme também obtido por Ahmadvand e seus colaboradores (2020).

Ainda na Figura 4.1, percebe-se que nos difratogramas dos catalisadores calcinados encontram-se picos referentes aos óxidos de cobre (CuO), devido a presença do padrão de difração do CuO através dos picos característicos nos ângulos em torno de 35,5°, 38,5° e 48°, referentes à estrutura monoclinica do CuO (JCPDS 89-2530) (Verma *et al.*, 2019), e de molibdênio (MoO₃), mesmo este estando próximo aos tripletes da zeólita HZSM-5.

4.2 DETERMINAÇÃO DA ESTABILIDADE TÉRMICA VIA ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

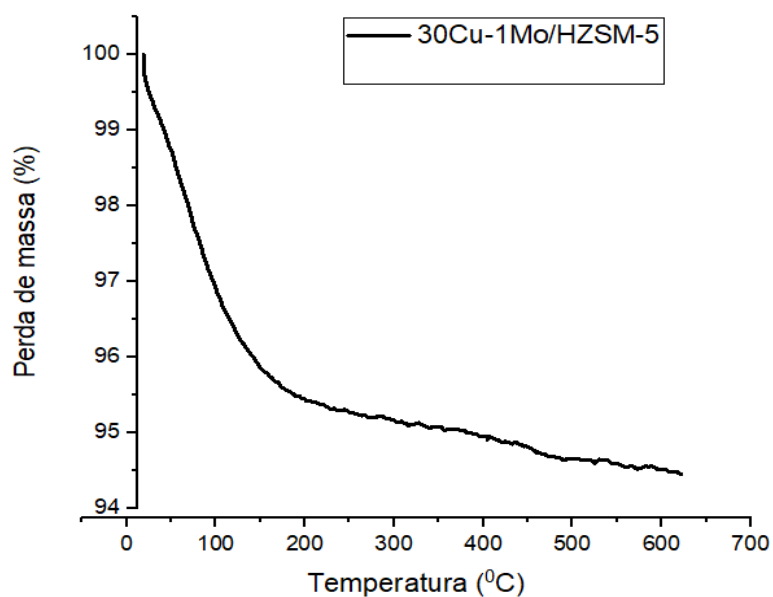
A análise termogravimétrica objetivou o estudo acerca da estabilidade térmica das estruturas catalíticas durante o processo de calcinação e reação de hidrogenação de dióxido de carbono. Obteve-se as curvas termogravimétricas de perda de massa dos compostos catalisadores utilizando uma taxa de aquecimento de 10°C.min⁻¹ variando as temperaturas de 30 até 700°C, em atmosfera de nitrogênio com vazão de 20 mL.min⁻¹, conforme ilustrado nas Figura 4.2, Figura 4.3 e Figura 4.4.

Figura 4.2 - Curva termogravimétricas do suporte HZSM-5 obtida sob taxa de aquecimento de 10°C.min⁻¹ em atmosfera de nitrogênio.



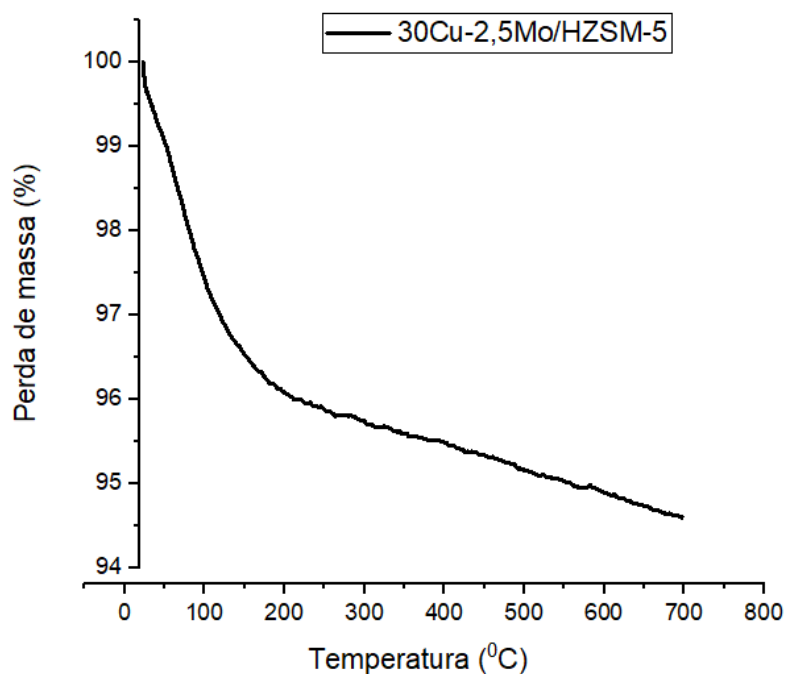
Fonte: O Autor (2022).

Figura 4.3 - Curva termogravimétrica do catalisador 30Cu-1Mo/HZSM-5, obtida sob taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ em atmosfera de nitrogênio.



Fonte: O Autor (2022).

Figura 4.4 - Curva termogravimétrica do catalisador 30Cu-2,5Mo/HZSM-5, obtida sob taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ em atmosfera de nitrogênio.



Fonte: O Autor (2022).

A fim de testar a estabilidade térmica dos catalisadores, a análise termogravimétrica foi realizada em temperaturas bem superiores às comumente

utilizadas durante o processo de reação de hidrogenação do CO_2 (280°C), assim como na calcinação do precursor catalítico (550°C).

Constata-se que houve uma perda de massa máxima de 8% para os catalisadores e para o suporte numa faixa de temperatura menor que 200°C .

Conforme os resultados obtidos, em 2014, por Fréty e seus colaboradores, esta perda de massa pode ser atribuída à evaporação de água contida na superfície e nos retículos cristalinos da estrutura da zeólita.

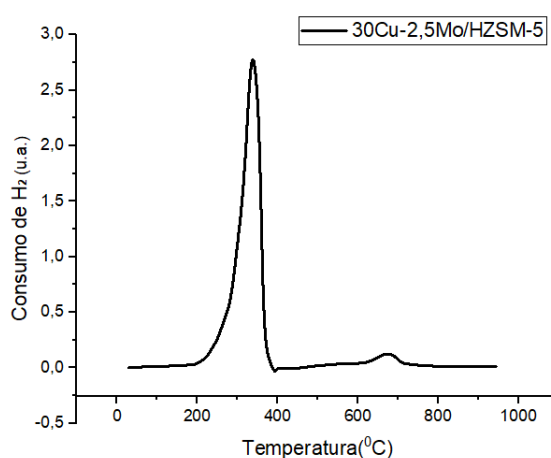
Assim, confirma-se uma elevada estabilidade térmica dos catalisadores utilizados para este trabalho.

4.3 REDUÇÃO À TEMPERATURA PROGRAMADA COM HIDROGÊNIO

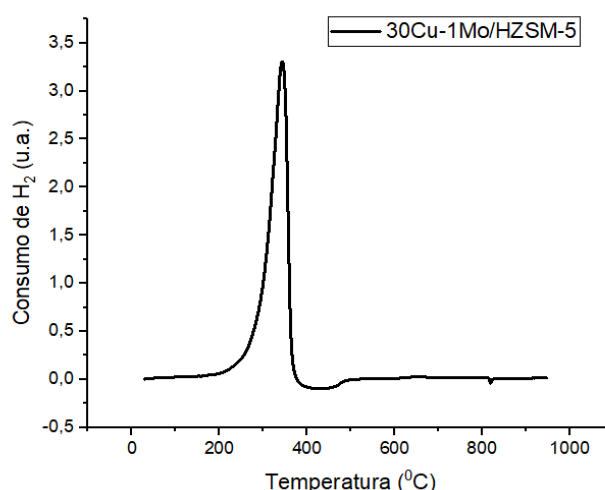
Esta seção apresenta os perfis obtidos experimentalmente da redução à temperatura programada (TPR) do suporte (HZSM-5) e catalisadores calcinados utilizados neste estudo: 30Cu-1Mo/HZSM-5; 30Cu-2,5Mo/HZSM-5.

Como pode se observar nas Figura 4.5 e Figura 4.6, os perfis de RTP- H_2 dos catalisadores, apresentaram 2 picos de consumo de H_2 ao longo da faixa de temperatura, caracterizando a redução dos óxidos metálicos. O primeiro encontra-se na faixa de temperatura entre 200 e 400°C , o segundo encontra-se na faixa de 600 a 700°C , sendo esse segundo pico praticamente ausente para o catalisador 30Cu-1Mo/HZSM-5.

Figura 4.5 -Perfil de RTP- H_2 do 30Cu-2,5Mo/HZSM-5



Fonte: O Autor (2022).

Figura 4.6 -Perfil de RTP-H₂ do 30Cu-1Mo/HZSM-5

Fonte: O Autor (2022).

O primeiro pico observado na faixa de temperatura de 300°C a 400°C é atribuído a redução das espécies isoladas de Cu²⁺ a Cu¹⁺ e para Cu⁰ (Bezerra, 2021).

Percebe-se que o catalisador 30Cu-1Mo/HZSM-5 possui um consumo maior de hidrogênio nesta faixa de temperatura, o que sugere uma maior formação de espécies de cobre reduzidos que auxiliam em uma maior atividade catalítica em relação ao catalisador 30Cu-2,5Mo/HZSM-5.

O segundo pico de consumo de H₂ pode ser atribuído ao óxido de molibdênio, que apresenta uma etapa de redução em temperaturas próximas a 600°C para as espécies Mo⁶⁺ e Mo⁴⁺ (Santos, 2016).

Sugere-se que devido ao menor percentual de molibdênio nos catalisadores, este segundo pico vai se mostrando menos pronunciado, devido à consequente diminuição do consumo de H₂ para redução do óxido de molibdênio existente.

A amplitude dessa faixa de temperatura do primeiro pico pode ser atribuída a redução dos óxidos de cobre (CuO) de tamanhos variados, de modo que quanto menores forem as partículas de cobre, aumenta-se sua dispersão, tornando-se mais fácil acontece a redução em temperaturas mais baixas. Logo, maiores partículas de CuO terão maiores temperaturas de redução (Wang *et al.*, 2019).

Diante das curvas ilustradas nas Figura 4.5 e Figura 4.6, percebe-se a necessidade de a etapa de redução ser feita na temperatura de 400°C, de modo a garantir, exclusivamente, a completa redução do CuO para a reação de hidrogenação de CO₂. Ademais, confirma-se que os catalisadores estarão em sua forma ativa durante uma reação de hidrogenação catalítica de CO₂.

4.4 Espectroscopia de Raios X (EDX)

Esta seção apresenta as especificações composicionais obtidas experimentalmente através da Espectroscopia de raios X (EDX) do suporte (HZSM-5) e catalisadores calcinados utilizados neste estudo: 30Cu-1Mo/HZSM-5; 30Cu-2,5Mo/HZSM-5.

A análise composicional da zeólita HZSM-5 atendeu às suas expectativas composicionais, como apresentado na Tabela 3.1.

A seguir, tem-se a análise do percentual, em massa, dos catalisadores formulados do trabalho

Tabela 4.1 – Perfil composicional dos catalisadores via EDX.

Catalisadores	Percentual mássico de Cu	Percentual mássico de Mo	Percentual mássico de Si	Percentual mássico de Al
30%Cu-1%Mo/HZSM-5	28,93	1,24	67,02	2,81
30%Cu-2,5%Mo/HZSM-5	30,16	2,42	64,63	2,79

Fonte: o Autor (2022).

Como discutido na seção 3.3.4 a espectroscopia de raios X promove a visualização de frações da área total da amostra em estudo e fornece distintos percentuais mássicos ao se variar os pontos na área amostral em análise, o que sugere uma não homogeneização completa da amostra. Dessa forma, ela não fornece uma análise exata da composição do material como um todo.

Os resultados obtidos na análise espectroscópica de raios X de ambos os catalisadores fornecem dados próximos do esperado, dando relações mássicas de Cu/Mo próximas dos cálculos gravimétricos realizados, onde se assumiu uma

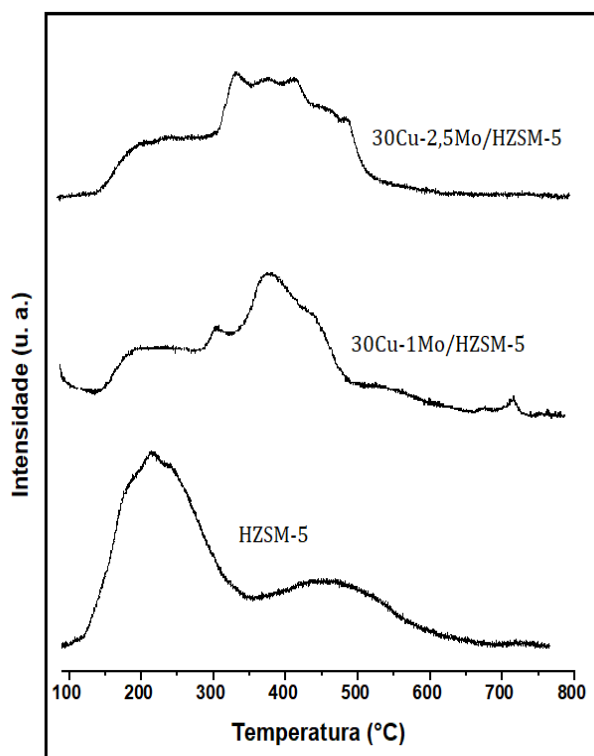
margem percentual de erro ao se preparar os materiais em laboratório, assumindo perdas de material decorrentes do manuseio deles.

4.5 DESSORÇÃO À TEMPERATURA PROGRAMADA COM AMÔNIA

Esta seção apresenta os perfis obtidos experimentalmente da dessorção à temperatura programada com amônia (TPD-NH₃) do suporte (HZSM-5) e catalisadores calcinados utilizados neste estudo: 30Cu-1Mo/HZSM-5; 30Cu-2,5Mo/HZSM-5.

Esta técnica, além de indicar as temperaturas em que ocorrem a dessorção de amônia, previamente adsorvida, contida nas amostras, consiste em indicar a quantidade e força de distribuição dos sítios ácidos ativos destes materiais a partir da análise de seus respectivos espectros na TPD/NH₃, embora não faça distinção dos sítios de Brønsted (B) e Lewis (L). (Zanatta; Arroyo, 2016).

Figura 4.7 - Perfis de TPD-NH₃ dos catalisadores e do suporte.



Fonte: o Autor (2022).

Segundo Tian *et al.* (2022) e Catizzzone *et al.* (2017), os perfis de TPD-NH₃ da HZSM-5 sem adições metálicas apresenta duas regiões de picos: na

primeira, indicação de um centro ácido fraco na região de baixa temperatura associada a dessorção de amônia entre 100 e 350°C, e na segunda região: indicação de centro de ácido moderado/forte na região de alta temperatura entre 350 e 600°C como pode ser observado na Figura 4.7.

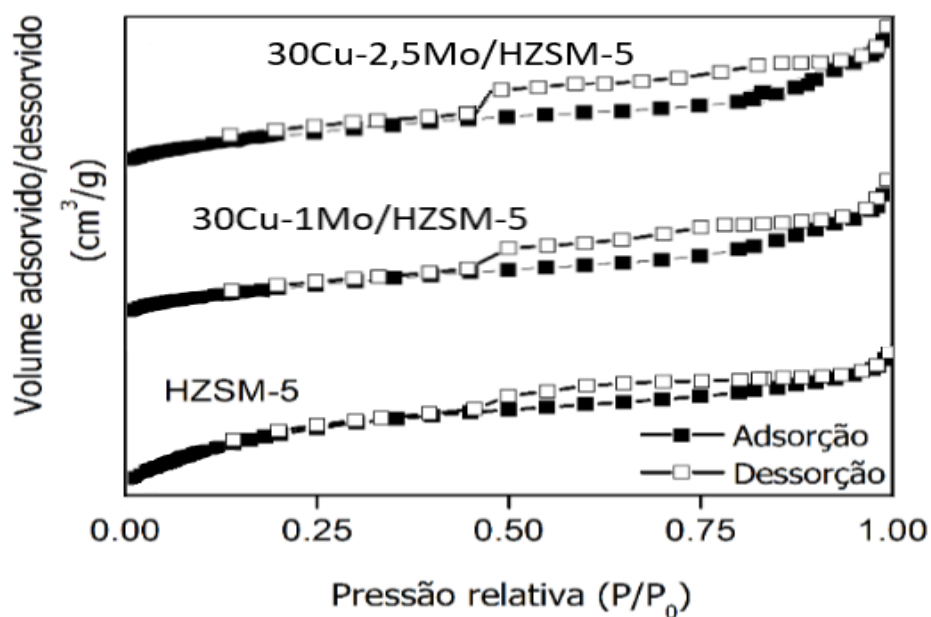
Ao se analisar os espectros relacionados aos catalisadores, percebe-se um decréscimo nos picos que se encontram em temperaturas abaixo de 350°C, o que aponta para uma menor densidade de sítios ácidos fracos, possivelmente devido a adição de óxidos responsáveis por inibirem parte dos sítios ácidos do suporte. Ademais, o acréscimo na intensidade dos picos de dessorção no catalisador 30Cu-2,5Mo/HZSM-5 em relação ao 30Cu-1Mo/HZSM-5 pode ser atribuído ao aumento do teor de molibdênio, sugerindo também consigo uma maior quantidade de sítios ativos fortes no mesmo (Marcos *et al.*, 2017; Marcos *et al.*, 2018).

Um aumento do segundo pico, no espectro de ambos os catalisadores, compreendido entre a maior faixa de temperatura, situada entre 300 a 500°C, ocorre em razão da maior energia de quimissorção entre os óxidos metálicos formados e a amônia, comumente encontrada em sistemas complexos independente da força da acidez. Ademais, temperaturas de dessorção mais altas sugerem uma interação mais forte da amônia com os sítios ácidos de Lewis (Bonura *et al.*, 2017; Silveira, 2020).

4.6 ANÁLISE TEXTURAL

As áreas superficiais específicas dos catalisadores e dos mesoporosos da HZSM-5, são dadas pelas isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio, a 77 K, e podem ser verificadas na Figura 4.8.

Figura 4.8 - Isotermas de adsorção/dessorção de N_2 ,a 77 K, do suporte e dos catalisadores.



Fonte: o Autor (2022).

As isotermas dos catalisadores e da HZSM-5, podem ser classificadas como materiais mesoporosos Tipo IV, caracterizada pela adsorção na multi e monocamada das paredes mais internas dos poros, de modo que aumentam o volume adsorvido em baixa pressão. Em pressões mais elevadas, a adsorção na multi camada exterior dos poros causa o acréscimo de volume, já em pressões intermediárias, é a condensação nos mesoporos que causa o aumento notável no volume adsorvido (Fonseca, 2019).

A Tabela 4.2 contém as propriedades texturais dos catalisadores estudados, obtidos a partir das isotermas de adsorção e dessorção da Figura 4.8, como: área de superfície específica (S_{esp}), volume dos mesoporos (V_{poro}), volume total de poros (V_{total}) e diâmetro de poros (D_{poro}), além da perda real de área superficial específica através da adição dos metais.

Tabela 4.2 – Propriedades texturais dos catalisadores estudados.

Catalisadores	$S_{\text{específica}}$ (m^2/g) ^x	V_{poro} (cm^3/g) ^y	V_{total} (cm^3/g) ^y	D_{poro} (nm) ^z	Perda real de área (%) ^w
30%Cu-1%Mo/HZSM-5	268,110	0,0300	0,11	4,52	15,72
30%Cu-2,5%Mo/HZSM-5	262,957	0,0275	0,09	4,31	17,34
HZSM-5	318,119	0,0500	0,20	3,953	-

Método de análise: x: BET; y: t-plot - as-plot; z: BJH; w: percentual relacionado ao quantitativo de suporte no catalisador.

Fonte: o Autor (2022).

Observa-se na Tabela 4.2 que houve uma redução no volume de poros (total e mesoporos) e nas áreas superficiais específicas com a impregnação dos metais, de modo que se tem um leve decréscimo em ambos com o aumento de teor de molibdênio. Isso se deve, principalmente, à influência que a solução precursora possui na estrutura das zeólitas através da sua incorporação nos catalisadores preparados, de modo que este efeito se intensificou com uma maior concentração desta solução (Ren *et al.*, 2019; Jamil *et al.*, 2018; Ren *et al.*, 2018).

Percebe-se ainda um aumento no diâmetro de poros das zeólitas com um percentual de molibdênio inferior, que pode ser conferido ao preenchimento mais seletivo de molibdênio nas estruturas internas da HZSM-5, de modo a não contribuir para o entupimento dos poros (Ren *et al.* 2018).

Partindo-se da premissa de que as propriedades texturais atribuídas aos catalisadores partem unicamente do suporte utilizado, temos que a área real de catalisador que seria utilizada nas reações de hidrogenação seria a área da zeólita descontando os valores de perda de área real decorrentes das impregnações metálicas (Bezerra, 2022).

Perante o fato de a maior parte das reações ocorrerem sob a superfície catalítica, os resultados expõem que haveria uma redução na atividade catalítica em virtude do moderado entupimento dos mesoporos dos catalisadores, onde a zeólita sofreu reduções no volume de poros na ordem de aproximadamente 45%.

Os catalisadores suportados na HZSM-5 possuíram uma perda de área superficial entre 15 e 18% aproximadamente, conferindo ao catalisador 30%Cu-

1%Mo/HZSM-5 propriedades texturais mais promissoras para melhores conversões de produtos na reação de hidrogenação de CO₂.

5 CONCLUSÃO

Diante dos resultados obtidos no estudo, consta-se que através da técnica de difratometria de raios-X (DRX) evidenciou a presença dos óxidos metálicos de cobre (CuO) e molibdênio (MoO₃) nos catalisadores calcinados. Ademais, verificou-se que as estruturas cristalinas da zeólita (HZSM-5) mantiveram sua integridade estrutural, de modo que não apresentou modificações visíveis na sua estrutura característica mesmo após a impregnação sequencial dos sais precursores no suporte e a etapa de calcinação.

Outrossim, com o auxílio da análise termogravimétrica (TGA) pode-se concluir que não houve uma perda de massa (< 8%) significativa nos catalisadores e no suporte, podendo-se atrelar essas perdas à eliminação de umidade residual contida nas amostras. Logo, confirmou-se uma elevada estabilidade térmica tanto dos catalisadores quanto do suporte utilizados neste trabalho.

A temperatura programada de redução indicou a necessidade de uma etapa de prévia à reação, com o intuito de manter no desenho catalítico proposto a presença de óxido de molibdênio e cobre metálico, promovendo a redução apenas dos óxidos de cobre em uma faixa de temperatura entre 200 e 400°C. Ela também indicou que o catalisador 30Cu-1Mo/HZSM-5 possui uma maior formação de espécies de cobre metálico que proporcionaria uma maior atividade catalítica em relação ao catalisador 30Cu-2,5Mo/HZSM-5.

Os resultados obtidos na análise espectroscópica de raios X de ambos os catalisadores fornecem dados próximos do esperado, fornecendo relações mássicas de Cu/Mo próximas dos cálculos gravimétricos realizados em laboratório.

A DTP-NH₃ da HZSM-5 apresentou duas regiões de picos indicando a presença de um centro ácido fraco na região de baixa temperatura entre 100 e 350°C e um centro de ácido moderado/forte na região de alta temperatura entre 350 e 600°C. A TPD-NH₃ apontou para uma menor densidade de sítios ácidos fracos em ambos os catalisadores e o acréscimo na intensidade dos picos de dessorção no catalisador 30Cu-2,5Mo/HZSM-5 em relação ao 30Cu-1Mo/HZSM-5, sugerindo que, devido à maior incorporação dos óxidos metálicos, principalmente o molibdênio, uma maior quantidade de sítios ativos fortes foi criada e os sítios fracos atenuados.

A análise textural expôs que haveria uma redução na atividade catalítica em virtude do moderado entupimento dos mesoporos dos catalisadores em função da impregnação das soluções precursoras, onde a zeólita sofreu reduções no volume de poros na ordem de aproximadamente 45%. Os catalisadores suportados na HZSM-5 possuíram uma perda de área superficial entre 15 e 18% aproximadamente, conferindo ao catalisador 30%Cu-1%Mo/HZSM-5 propriedades texturais mais promissoras para obtenção de maiores valores de conversão dos gases reagentes na reação de hidrogenação de CO₂.

Baseado no exposto, indica-se que o desenho catalítico proposto neste trabalho possui propriedades promissoras para suportar a reação de hidrogenação de CO₂, enriquecendo o estudo catalítico desta reação e induzindo o aprofundamento de testes reacionais visando a produção do metanol e dimetil-éter.

REFERÊNCIAS

ABD, A. A.; NAJI, S. Z.; HASHIM, A. S.; OTHMAN, M. R. Carbon dioxide removal through physical adsorption using carbonaceous and non-carbonaceous adsorbents: A review. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 8, n. 5, p. 104 – 142, 2020.

ABOKYI, E.; KONADU, P. A.; ABOKYI, F.; ABAYIE, E. F. O.; Industrial growth and emissions of CO₂ in Ghana: The role of financial development and fossil fuel consumption. **Energy Reports**, (5), p. 1339–1353, 2019.

AHMADVAND, M. S., ASKARI, S., SHARIFI, K.; Synthesis and performance of ZSM-5 and HZSM-5 in desulfurization of naphtha. **International Journal of Environmental Science and Technology**, 17, p. 3541–3548, 2020.

ALI, K. A.; ABDULLAH, A Z.; MOHAMED, A. R. Recent development in catalytic Technologies for methanol synthesis from renewable sources: A critical review. **Renewable and Sustainable Energy Review**, v. 44, p.505-518, 2015.

ALVES, A. M.; **INFLUÊNCIA DO PROCESSAMENTO E DA ALUMINA SINTETIZADA POR COMBUSTÃO NAS PROPRIEDADES DO POLIPROPILENO**. Dissertação de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE, Campina Grande – PB, 2017.

AMARAL, S. S.; COSTA, M. A. M; NETO, T. G. S.; COSTA, M. P.; DIAS, F. F.; ANSELMO, E.; SANTOS, J. C. DOS; JR, J. A. DE C.; CO₂, CO, gases de hidrocarbonetos e PM_{2.5} emissões na estação seca por queimadas na Amazônia brasileira. **Environmental Pollution**, (249), p. 311-320, 2019.

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

ARDAKANI, M. K.; SEYEDALIAKBAR, S. M.; Impact of energy consumption and economic growth on CO₂ emission using multivariate regression. **Energy Strategy Reviews**, (26), p. 100428, 2019.

ARENA, F.; BARBERA, K.; ITALIANO, G.; BONURA, G.; SPADARO, L.; FRUSTERI, R.; Síntese, caracterização e padrão de atividade de Cu-ZnO/ZrO₂ catalisadores na hidrogenação de dióxido de carbono ao metanol. **J. Catal.**, (249), p. 185-194, 2007.

BAHRUJI, H.; BOWKER, M.; HUTCHINGS, G.; DIMITRATOS, N.; WELLS, P.; GIBSON, E.; JONES, W.; BROOKES, C.; MORGAN, D.; LALEV, G.; Pd/ZnO catalysts for direct CO₂ hydrogenation to methanol. **Journal of Catalysis**, 2016. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcat.2016.03.017>.

Bates N. R.; **Ocean Carbon Cycle. Encyclopedia of Ocean Sciences (Third Edition)**, v, 1, p. 418-428, 2019.

BHATTACHARYA, M. ; CHURCHILL S.A.; PARATAMI, S.R.; The dynamic impact of renewable energy and institutions on economic output and CO₂ emissions across regions. **Renewable Energy**, volume 111, pages 157-167, october 2017. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2017.03.102>.

BEZERRA, V. V. L.; **BENEFICIAMENTO DO CO₂ ATRAVÉS DA HIDROGENAÇÃO CATALÍTICA COM COBRE PROMOVIDO POR MOLIBDÊNIO SUPORTADOS EM ZEÓLITAS (Co-Mo/HZSM-5 E Co-Mo/HZSM-22)**. Tese de doutorado, Recife, PE: UFPE, 55 p. 2021.

BONURA, G.; CANNILLA, C.; FRUSTERI, L.; FRUSTERI, F. The influence of different promoter oxides on the functionality of hybrid CuZn-ferrierite systems for the production of DME from CO₂ -H₂ mixtures. **Applied Catalysis A: General.**, v. 544, p.21-29. 2017.

BONURA, G.; MIGLIORI, M.; FRUSTERI, L.; CANNILLA, C.; CATIZZONE, E.; GIORDANO, G.; FRUSTERI, F. Acidity control of zeolite functionality on activity and stability of hybrid catalysts during DME production via CO₂ hydrogenation. **Journal of CO₂ Utilization**, v. 24, p. 398–406. 2018.

BRESCIA, E. A., VASCONCELOS, W. L. Revisão teórica da interconectividade de materiais porosos hierárquicos-caracterização por adsorção física. **The Journal of Engineering and Exact Sciences-jCEC**, v. 08 n. 01, 2022. <https://periodicos.ufv.br/ojs/jceci>ISSN: 2527-1075

BUENO, L. M. S.; **HIDROGENAÇÃO DE CO₂ A PRODUTOS COM DOIS OU MAIS ÁTOMOS DE CARBONO: CATALISADORES PROMISSORES, DESAFIOS E PERSPECTIVAS**. Trabalho de Graduação. Universidade Federal de São Carlos, São Carlos-SP, 2020.

CABRAL, T. O.; **ESTUDO CINÉTICO DA HIDROGENAÇÃO CATALÍTICA DO CO₂ SOBRE Ru/SiO₂**. Dissertação de Mestrado. Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2019, 199 p.

CARVALHO, D. F. DE; **HIDROGENAÇÃO CATALÍTICA DE DIÓXIDO DE CARBONO (CO₂) PARA SÍNTESE DE METANOL E DIMETIL ÉTER UTILIZANDO CATALISADOR SÓLIDO BIFUNCIONAL**. Dissertação de Mestrado. Rio de Janeiro, RJ: UFRJ, 84 p., 2018.

CATIZZONE, E.; ALOISE, A.; MIGLIORI, M.; GIORDANO, G.; From 1-D to 3-D zeolite structures: performance assessment in catalysis of vapour-phase methanol dehydration to DME. **Microporous and Mesoporous Materials**, (243) 102-111, 2017.

CATIZZONE, E.; CIRELLIA, Z.; ALOISEA, A.; LANZAFAMEB, P.; MIGLIORIA, M.; GIORDANO, G. Methanol conversion over ZSM-12, ZSM-22 and EU-1 zeolites: from DME to hydrocarbons Production. **Catalysis Today**, v. 304, p. 39–50, 2018.

CHEN, X.; ZHANG, S.; RUAN, S. Polycentric structure and carbon dioxide emissions: Empirical analysis from provincial data in China. **Journal of Cleaner Production**, v. 278, p. 123 – 411, 2021.

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

CHOI, Y. H. et al. Carbon dioxide Fischer-Tropsch synthesis: a new path to carbon-neutral fuels. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 202, p. 605–610, 2017.

DASIREDDY, V. D.B.C.; ŠTEFANCIC, N. S.; LIKOZAR, B.; Correlation between synthesis pH, structure and Cu/MgO/Al₂O₃ heterogeneous catalyst activity and selectivity in CO₂ hydrogenation to methanol. **Journal of CO₂ Utilization**, (28), p. 189–199, 2018.

SANTOS, R. C. R.; **CATALISADORES BIMETÁLICOS DE ÓXIDOS DE Mo – Cu (Ni ou Co) SUPTADO EM ALUMINA PARA CONVERSÃO DO GLICEROL A INTERMEDIÁRIOS QUÍMICOS**. Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química, da Universidade Federal do Ceará, 2016

FONSECA, M. S.; **Processamento e caracterização de zeólita ZSM-5 porosa para uso em efluentes da indústria Têxtil**. Trabalho de Conclusão de Curso. Universidade Federal de São Paulo, São José dos Campos, 2019.

FLORES, K. A. V.; **Modelagem cinética da redução à temperatura programada de catalisadores metálicos**. DISSERTAÇÃO DE MESTRADO; Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Escola de Engenharia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.; PORTO ALEGRE- RS, 2018.

FRÉTY, R.; PACHECO, J. G. A.; SANTOS, M. R.; PADILHA, J. F.; AZEVEDO, A. F.; BRANDÃO, S. T.; PONTES, L. A. M. Flash pyrolysis of model compounds adsorbed on catalyst surface: A method for screening catalysts for cracking of fatty molecules. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 109, p. 56-64, 2014.

GUO, X.; MO, D.; LU, G.; WANG, S.; WU, G.; CO₂ hidrogenação ao metanol sobre Cu/ZnO/ZrO₂ catalisadores preparados através de uma rota de reação de estado sólido. **O Catal. Commun**, (12) 1095-1098, 2011.

HAN, H.; GENG, W.; XIAO, L.; WU, W. High selective synthesis of methanol from CO₂ over Mo₂C@NSC. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, (95) 112-118. 2019.

HOUGHTON, R.A.; 10.10 - **O Ciclo Contemporâneo do Carbono. Tratado de Geoquímica (segunda edição)**, v. 10, p 399-435. 2014,

JAMIL, A. K.; MURAZA, O.; MIYAKE, K.; MOHAMED, H. M. Catalysis and Kinetics Stable Production of Gasoline-Ranged Hydrocarbons from Dimethyl Ether over Iron- Modified ZSM-22 Zeolite. **Energy Fuels**, v. 11. p. 11796-11801, 2018.

JIA, C.; GAO, J.; DAI, Y.; ZHANG, J; YANG, Y.; The thermodynamics analysis and experimental validation for complicated systems in CO₂ hydrogenation process. **Journal of Energy Chemistry**, (1027) (1037), p. 1–11, 2016.

JIA, J. et al. Heterogeneous catalytic hydrogenation of CO₂ by metal oxides: defect engineering-perfecting imperfection. **Chemical Society Reviews**, v. 46, p. 4631–464, 2017.

JIANG, Q.; RAHMAN, Z.U.; GUO, Z.; XIE, Q.; An assessment of the impact of natural resources, energy, institutional quality, and financial development on CO₂ emissions: Evidence from the B&R nations. **Resources Policy**, v. 76, 102716, June 2022.

JIANG, X.; NIE, X.; GUO, X.; SONG, C.; CHEN, J. G. Recent Advances in Carbon Dioxide Hydrogenation to Methanol via Heterogeneous Catalysis. **Chemical Reviews**, v. 120, p. 7984– 8034, 2020.

KAR, S.; GOEPPERT, A.; PRAKASH, G. K. S. Integrated CO₂ Capture and Conversion to Formate and Methanol: Connecting Two Threads. **Accounts of Chemical Research**, v. 52. p. 2892-2903. 2019.

KISS, A. A.; SUSZWALAK, D. J.-P.C. Innovative dimethyl ether synthesis in a reactive dividing-wall column. **Computers and Chemical Engineering**, v. 38, p. 74-81, 2012.

KUBŮ, M.; MILLINI, R.; ŽILKOVÁ, N. 10-ring Zeolites: Synthesis, characterization and catalytic applications. **Catalysis Today**, v. 324, p. 3 – 14, 2019.

LEONZIO, G. State of art and perspectives about the production of methanol, dimethyl ether and syngas by carbon dioxide hydrogenation. **Journal of CO₂ Utilization**, n (27), p. 326–354, 2018.

LI, L.; MAO, D.; XIAO, J.; LI, L.; GUO, X.; YU, J.; Facile preparation of highly efficient CuO-ZnO-ZrO₂/HZSM-5 bifunctional catalyst for one-step CO₂ hydrogenation to dimethyl ether: Influence of calcination temperature, **Chemical Engineering Research and Design**, (2016), <http://dx.doi.org/10.1016/j.cherd.2016.04.018>.

LIM, H.W.; JUNE, P. M.; KANG, S.H.; CHAE, H.J.; BAE, J. W.; JUN, E.W.; Modelagem da Cinética para Síntese de Metanol usando Cu/ZnO/Al₂O₃/ZrO₂

Catalisador: Influência do dióxido de carbono durante a hidrogenação. **Ind. Eng. Chem. Res.**, 48, 23, p. 10448-10455, 2009.

LIU, D.; YAO, C.; ZHANG, J.; FANG, D.; CHEN, D.; Catalytic dehydration of methanol to dimethyl ether over modified c-Al₂O₃ catalyst. **Fuel** (90), p. 1738–1742, 2011.

LIU, S.; ZHOU, H.; SONG, Q.; MA, Z. Synthesis of higher alcohols from CO₂ hydrogenation over Mo–Co–K sulfide-based catalyst. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 76 , p. 1–9. 2017.

LIU, X.; LU, G.; YAN, Z.; BELTRAMINI, J. Recent advances in catalysis for metanol synthesis via hydrogenation of CO and CO₂. **Industrial e Engineering Chemistry Research**, p. 6518-6530. 2003.

LOUIS, F. P.; **CÁLCULO E ANÁLISE DE TENSÕES RESIDUAIS POR DIFRAÇÃO DE RAIOS-X EM AÇO 1045 TRATADO TERMICAMENTE**. Trabalho de Conclusão do Curso, INSTITUTO LATINO-AMERICANO DE TECNOLOGIA, INFRAESTRUTURA E TERRITÓRIO (ILATIT), Foz do Iguaçu, 2019.

MARCOS, F. C. F.; ASSAF, J. M.; ASSAF, E. M. Catalytic hydrogenation of CO₂ into methanol and dimethyl ether over Cu-X/V-Al PILC (X = Ce and Nb) catalyst. **Catalysis Today**, v. 289, p. 173-180. 2017.

MARCOS, F. C.F.; ASSAF, J. M.; ASSAF, E. M. CuFe and CuCo supported on pillared clay as catalysts for CO₂ hydrogenation into value-added products in one-step. **Molecular Catalysis**, v. 458, p. 297-306. 2018.

MARCOS, F. C. F.; GIUDICI, R.; ASSAF, J. M.; ASSAF, E. M.; **Produção de metanol a partir da hidrogenação do CO₂ através de catalisadores de Cu-Zn-Zr preparados por co-precipitação em uma única etapa**. in: CONGRESSO BRASILEIRO DE CATÁLISE, 05, 2019 São Paulo, Anais São Paulo:SBCat, 2019.

MEDEIROS, A. R. S. D; NETO, S. R.; FERREIRA, D. D. A.; ROMERO, M. J. A.; GONZAGA, L. M.; Análise granulométrica e DRX para caracterização do rejeito de caulim da região do Seridó da Paraíba visando uma nova rota de beneficiamento. **Braz. J. of Develop**, Curitiba, v.6, n. 6, p.33575-33588, jun.2020. I SSN 2525-8761. 2020.

MIRANDA, J. L. DE. O Antropoceno e o CO₂: Processos de Captura e Conversão. **Revista Virtual de Química**, v. 10, n. 6, 2018.

MONDAL, U.; YADAV, G. D.; Perspective of dimethyl ether as fuel: Part I. Catalysis. **Journal of CO₂ Utilization**, (32), p. 299–320, 2019.

NARITA, C. K. C. Y.; **SÍNTESE DE CARVÃO ATIVADO A PARTIR DE RESÍDUOS DE TECIDO DE ALGODÃO**. DISSERTAÇÃO DE MESTRADO. UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ. APUCARANA, 2022.

NYÁRI, J.; MAGDELDIN, M.; LARMI, M.; JÄRVINEN, M.; SANTASALO-AARNIO, A. Techno-economic barriers of an industrial-scale methanol CCU-plant. **Journal of CO₂ Utilization**, v. 39, p. 101166, 2020.

OLAH, G. A.; GOEPPERT, A.; PRAKASH, G. K. S.; Chemical Recycling of Carbon Dioxide to Methanol and Dimethyl Ether: From Greenhouse Gas to Renewable, Environmentally Carbon Neutral Fuels and Synthetic Hydrocarbons. **J. Org. Chem**, 74, 487–498, 2009.

OUYANG BI.; XIONG, S.; ZHANG, Y.; LIU, B.; LI, J.; The study of morphology effect of Pt/Co₃O₄ catalysts for higher alcohol synthesis from CO₂ hydrogenation. **Applied Catalysis A, General**, (543), p.189–195, 2017.

OWEN, R. E.; PLUCINSKIB, P.; MATTIAB, D.; TORRENTE-MURCIANOC, L.; TING, V. P.; JONES, M. D. Effect of support of Co-Na-Mo catalysts on the direct conversion of CO₂ to hydrocarbons. **Journal of CO₂ Utilization**, (16), p. 97–103. 2016.

PRADO, J. R., CABRAL, I.L.L., SILVA, A.P.M., SOLORZANO, P.E.M., ALBUQUERQUE, A.P.A.; CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAL LATERÍTICO DO PLANALTO E CHAPADA DOS GUIMARÃES – MT POR EDX, XRD E ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER; **Revista Brasileira de Geomorfologia**, São Paulo, v.15, n.4, (Out-Dez) p.619-637, 2014.

RA, E. C. et al. Recycling carbon dioxide through catalytic hydrogenation: recent key developments and perspectives. **ACS Catalysis**, v. 10 (19), p. 11318-11345, 2020.

RAND, D.A.J.; DELL, R.M.; The hydrogen economy: a threat or an opportunity for lead–acid batteries? **Journal of Power Sources**, (144), p. 568–578, 2005.

REN, S.; SHOEMAKER, W. R.; WANG, X.; SHANG, Z.; KLINGHOFFER, N.; LI, S.; YU, M.; HE, X.; WHITE, T. A.; LIANG, X.; Highly active and selective Cu-ZnO based catalyst for methanol and dimethyl ether synthesis via CO₂ hydrogenation. **Fuel**, (239), p. 1125–1133, 2019.

REN, S.; FANA, X.; SHANG, Z.; SHOEMAKER, W. R.; MA, L.; WU, T.; LI, S.; KLINGHOFFER, N. B.; YU, M.; LIANG, X.; Enhanced catalytic performance of Zr modified CuO/ZnO/Al₂O₃ catalyst for methanol and DME synthesis via CO₂ hydrogenation. **Journal of CO₂ Utilization**, (36), p. 82–95, 2020.

REN, X.; CAO, J.; ZHAO, X.; YANG, Z.; LIU, T.; FAN, X.; ZHAO, Y.; WEI, X. Catalytic upgrading of pyrolysis vapours from lignite over mono/bimetal-loaded mesoporous HZSM-5. **Fuel**, v. 218, p. 33-40, 2018.

ROSTAMI, R. B.; LEMRASKI, A. S.; GHAVIPOUR, M.; BEHBAHANI, R. M.; SHAHRAKI, B. H.; HAMULE, T. Kinetic modelling of methanol conversion to light olefins process over silicoaluminophosphate (SAPO-34) catalyst. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 106, p. 347–355, 2016.

SAEIDI, S.; AMIN, N. A. S.; RAHIMPUOR, M. R.; Hydrogenation of CO₂ to value-added products—A review and potential future developments. **Journal of CO₂ Utilization**, (5), p. 66–81, 2014.

SÁNCHEZ-CONTADOR, M.; ATEKA, A.; AGUAYO, A. T.; BILBAO, J. Direct synthesis of dimethyl ether from CO and CO₂ over a core-shell structured CuO-ZnO-ZrO₂@SAPO-11 catalyst. **Fuel Processing Technology**, v. 179. P. 258-268. 2018.

SCHAFFNER, R. D. A., FORTES, A. M., TREVISAN, S. V. C., DOMINGUES, R. C. P. R., CONCEIÇÃO, L., ALVES, H. J.; Produção de álcoois de cadeia curta por hidrogenação de CO utilizando catalisadores Cu/Nb₂O₅/Al₂O₃. **Revista Matéria**, v. 26, n.2, 2021.

SILVA, R. J.; **Síntese de metanol e dimetil éter a partir da hidrogenação de dióxido de carbono (CO₂) utilizando catalisadores de cobre e zinco suportados em Al₂O₃ e Nb₂O₅**. Tese de doutorado, Rio de Janeiro, RJ: UFRJ, 2016.138 p.

Silva, R. F. da. (2020). A Difração de Raios X: uma Técnica de Investigação da Estrutura Cristalina de Materiais. **Revista Processos Químicos**, 14(27), p. 73-82, 2020, <https://doi.org/10.19142/rpq.v14i27.577>.

SILVA, S. H. L.; **Estudo da reação water gás-shift reversa em microrreator capilar-proposta de escalonamento do processo**. Dissertação de Mestrado. Recife, PE: UFPE, 2015. 81 p.

SILVEIRA, B.C. S.; **TRATAMENTO DAS EMISSÕES DE ACETONITRILA SOBRE CATALISADORES (Cu, Co ou Fe)-ZSM-5 E (Cu, Co ou Fe)-BETA**. Dissertação de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de São João Del-Rei, OURO BRANCO – MG, 2020.

SPIEKERMANN, F. L.; **CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA E CINÉTICA DA SEMENTE DE ABACATE E DOS BIOCARVÕES OBTIDOS UTILIZANDO ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA**. Trabalho de conclusão de curso, UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL, INSTITUTO DE QUÍMICA, Porto Alegre, 2021.

ŚLIWA, M.; SAMSON, K.; RUGGIERO–MIKOŁAJCZYK, M.; ŻELAZNY, A.; GRABOWSKI, R. Influence of montmorillonite K10 modification with tungstophosphoric acid on hybrid catalyst activity in direct dimethyl ether synthesis from syngas. **Catalysis Letters**, 14, p. 1884–1893, 2014.

SRIAKKARIN, C.; UMCHOO, W.; DONPHAI, W.; POO-ARPORN, Y. CHAREONPANICH, M. Sustainable production of methanol from CO₂ over 10Cu-10Fe/ZSM-5 catalyst in a magnetic field-assisted packed bed reactor. **Catalysis Today**, v. 314, p. 114–121. 2018.

SUN, X.; CHENGGANG, Y.; KHAN, A.; HUSSAIN, J.; BANO, S.; The role of tourism, and natural resources in the energy-pollution-growth nexus: an analysis of belt and road initiative countries. **Journal of Environmental Planning and Management** 64 (6), p. 999–1020. 2021.

Tian, Hui and Liu, Shuai and Liu, Qing, H₂sm-5 Zeolite Modification and Catalytic Reaction Mechanism. Available at SSRN: <http://dx.doi.org/10.2139/ssrn.4076640>. **College of Chemistry and Chemical Engineering**, Yantai University, Yantai 264005, China, 2022.

VERMA, A., JAIHINDH, D. P. J., FU, Y. P.; Photocatalytic 4-nitrophenol degradation and oxygen evolution reaction in CuO/g-C₃N₄ composites prepared by deep eutectic solvent-assisted chlorine doping. **Department of Materials Science and Engineering, National Dong Hwa University, Shoufeng, Hualien-97401, Taiwan, R.O.C. DOI: 10.1039/C9DT01046G (Paper) Dalton Trans.**, 2019, **48**, p. 8594-8610. 2019.

VIEIRA, M. E. M., SILVA, M. L. S., OLIVEIRA, L. F. C., PERRONE, I.T., STEPHANI, R.; Espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS) acoplada ao microscópio eletrônico de varredura (MEV): fundamentos e aplicações em produtos lácteos.; **Research, Society and Development**, v. 10, n. 10, e262101018622, 2021 (CC BY 4.0) | ISSN 2525-3409 | DOI: <http://dx.doi.org/10.33448/rsd-v10i10.18622>

WANG, G.; MAO, D.; GUO, X.; YU, J. Methanol synthesis from CO₂ hydrogenation over CuO-ZnO-ZrO₂-MxO_y catalysts (M=Cr, Mo and W). **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 44, p. 4197-4207, 2019.

Wang, Y., Kattel, S., Gao, W. *et al.* Exploring the ternary interactions in Cu–ZnO–ZrO₂ catalysts for efficient CO₂ hydrogenation to methanol. **Nat Commun** 10, p.1166, 2020. <https://doi.org/10.1038/s41467-019-09072-6>.

WINCK, P. L.; **REVISÃO BIBLIOGRÁFICA SOBRE A REAÇÃO DE HIDROGENAÇÃO DO CO₂ PARA A OBTENÇÃO DE METANOL**. Trabalho de conclusão de curso. UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL.PORTO ALEGRE, 2021.

XIONG, S.; LIAN, Y.; XIE, H.; LIU, B; Hydrogenation of CO₂ to methanol over Cu/ZnCr catalyst. **Fuel**, (256), p. 115975, 2019.

XU, M.; LUNSFORD, J. H.; GOODMAN, D. W.; BHATTACHARYYA, A. Synthesis of dimethyl ether (DME) from methanol over solid-acid catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 149, n. 2, p. 289 – 301, 1997.

YANG, Y.; YAO, D.; ZHANG, M.; LI, A.; GAO, Y.; FAYISA, B.; WANG, M. Y. HUANG, S. WANG, Y. MA, X. Efficient hydrogenation of CO₂-derived ethylene carbonate to methanol and ethylene glycol over Mo-doped Cu/SiO₂ catalyst. **Catalysis Today**, p. 1-7, 2020.

YANG, Z.; YU, Y.; LAI, L.; ZHOU, L.; YE, K.; CHEN, F. Carbon dioxide cycle via electrocatalysis: Electro chemical carboxylation of CO₂ and decarboxylative functionalization of carboxylic acids. **Green Synthesis and Catalysis**, 2021.

ZANATTA, E.R., ARROYO, P. A.; **IDENTIFICAÇÃO DOS SÍTIOS ÁCIDOS DE BRØNSTED (B) E DE LEWIS (L) DA PENEIRA MOLECULAR MESOPOROSA AI-SBA-15. II MOSTRA CIENTÍFICA DE ALIMENTOS**, 2016.

