



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

MICHAEL LOPES MENDES DA SILVA

**SÍNTESE E AVALIAÇÃO DE CATALISADORES SÓLIDOS ÁCIDOS PARA
CONVERSÃO DIRETA DO DIÓXIDO DE CARBONO EM METANOL E DIMETIL
ÉTER ATRAVÉS DA HIDROGENAÇÃO/DESIDRATAÇÃO**

Recife-PE

2025

MICHAEL LOPES MENDES DA SILVA

**SÍNTESE E AVALIAÇÃO DE CATALISADORES SÓLIDOS ÁCIDOS PARA
CONVERSÃO DIRETA DO DIÓXIDO DE CARBONO EM METANOL E DIMETIL
ÉTER ATRAVÉS DA HIDROGENAÇÃO/DESIDRATAÇÃO**

Dissertação de Mestrado apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em Engenharia
Química da Universidade Federal de
Pernambuco, como requisito parcial à obtenção
do título de Mestre em Engenharia Química.

Área de concentração: Engenharia de Processos
Químicos e Bioquímicos

Linha de pesquisa: Combustíveis e
biocombustíveis

Orientador: Prof. Dr. Nelson Medeiros de Lima Filho

Coorientadora: Profa. Dra. Eliane Bezerra de Moraes Medeiros

Recife-PE

2025



anp
Agência Nacional
do Petróleo,
Gás Natural e Biocombustíveis



PROGRAMA PRH30.1-ANP

Engenharia do processamento de petróleo e gás, produção de biocombustíveis e energias renováveis

Título da Especialização com Ênfase no Setor Petróleo e Gás:
Transporte, refino e processamento de gás natural



DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

SÍNTESE E AVALIAÇÃO DE CATALISADORES SÓLIDOS ÁCIDOS PARA CONVERSÃO DIRETA DO DIÓXIDO DE CARBONO EM METANOL E DIMETIL ÉTER ATRAVÉS DA HIDROGENAÇÃO/DESIDRATAÇÃO

Michael Lopes Mendes daSilva

Orientadores

Prof. Dr. Nelson Medeiros de Lima Filho

Prof^a. Dra. Eliane Bezerra de Moraes Medeiros

MARÇO, 2025

.Catalogação de Publicação na Fonte. UFPE - Biblioteca Central

Silva, Michael Lopes Mendes da.

Síntese e avaliação de catalisadores sólidos ácidos para conversão direta do Dióxido de Carbono em Metanol e Dimetil Éter através da hidrogenação/desidratação / Michael Lopes Mendes da Silva. - Recife, 2025.

84f.: il.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Pernambuco, Centro de Tecnologia e Geociências, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2025.

Orientação: Nelson Medeiros de Lima Filho.

Coorientação: Eliane Bezerra de Moraes Medeiros.

Inclui Referências.

1. Conversão de CO₂; 2. Catalisadores heterogêneos; 3. Zeólita HZSM-5. I. Lima Filho, Nelson Medeiros de Lima. II. Medeiros, Eliane Bezerra de Moraes. III. Título.

UFPE-Biblioteca Central

MICHAEL LOPES MENDES DA SILVA

**SÍNTESE E AVALIAÇÃO DE CATALISADORES SÓLIDOS ÁCIDOS PARA CONVERSÃO
DIRETA DO DIÓXIDO DE CARBONO EM METANOL E DIMETIL ÉTER ATRAVÉS DA
HIDROGENAÇÃO/DESIDRATAÇÃO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, Centro Acadêmico de Tecnologia e Geociências, como requisito para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química. Área de concentração: Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos.

Aprovado em: 31 / 01 / 2025.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Cesar Augusto Moraes de Abreu (Examinador Externo)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof. Dr. Deivson Cesar Silva Sales (Examinador Interno)
Universidade de Pernambuco

Prof. Dr. Mohand Benachour (Examinador Interno)
Universidade Federal de Pernambuco

AGRADECIMENTOS

A conclusão desta dissertação representa não apenas o resultado de um trabalho árduo, mas também a soma de contribuições, incentivos e aprendizados compartilhados ao longo da jornada.

Primeiramente, expresso minha profunda gratidão à **Universidade Federal de Pernambuco (UFPE)** e ao **Laboratório de Processos Catalíticos (LPC)** pela infraestrutura e suporte essenciais ao desenvolvimento deste trabalho. O acesso a equipamentos, materiais e um ambiente de pesquisa qualificado foram fundamentais para a realização dos experimentos e obtenção dos resultados.

Agradeço à Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP, por meio do **Programa de Recursos Humanos da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – PRH-ANP**, suportado com recursos provenientes do investimento de empresas petrolíferas qualificadas na Cláusula de P, D&I da Resolução ANP nº 50/2015. Em particular, ao **PRH 30.1**, do Departamento de Engenharia Química do Centro de Tecnologia e Geociências da UFPE, pelo apoio financeiro.

Manifesto minha sincera gratidão ao meu orientador, **Prof. Dr. Nelson Medeiros de Lima Filho**, e à minha coorientadora, **Profa. Dra. Eliane Bezerra de Moraes Medeiros**, pelo suporte, paciência e dedicação ao longo desta jornada. Suas orientações foram fundamentais para o desenvolvimento deste trabalho, contribuindo desde a graduação até a conclusão desta dissertação.

Agradeço também ao doutorando **Paulo Henrique Miranda de Farias**, cuja ajuda durante os experimentos foi essencial para a execução deste trabalho. Sua disponibilidade e conhecimento contribuíram significativamente para o avanço desta pesquisa.

Aos amigos de laboratório e pesquisa, deixo um agradecimento especial. A troca de conhecimentos, o apoio mútuo e os momentos compartilhados tornaram essa trajetória mais leve e enriquecedora. Cada conversa, sugestão e experiência dividida contribuíram para meu crescimento acadêmico e pessoal, reforçando a importância da colaboração no meio científico. A todos que, direta ou indiretamente, contribuíram para a realização desta pesquisa, meu mais sincero agradecimento.

RESUMO

Este estudo aborda a hidrogenação do dióxido de carbono (CO_2) em produtos químicos de maior valor agregado, como metanol e dimetil éter (DME), utilizando catalisadores heterogêneos à base de Cu-Zn suportados em dois materiais distintos: HZSM-5 modificada com CaO (Catalisador A) e alumina (Catalisador B). O objetivo foi investigar o desempenho catalítico e a seletividade desses materiais sob diferentes condições operacionais, contribuindo para estratégias de mitigação das emissões de CO_2 . Os ensaios foram conduzidos em uma unidade reativa automatizada PID, utilizando um reator de leito fixo com diâmetro interno de 8,4 mm e comprimento total de 286,9 mm. A alimentação foi realizada a uma velocidade espacial de $0,5 \text{ h}^{-1}$ e uma razão molar CO_2/H_2 de 1/3 em todos os experimentos. As análises de caracterização revelaram que o catalisador B exibiu uma área superficial específica superior em relação ao catalisador A. Já na difração de raios X (DRX) foi evidenciada a presença de fases cristalinas bem definidas, enquanto a microscopia eletrônica de varredura (MEV) exibiu morfologias distintas entre os materiais estudados. Os testes catalíticos demonstraram que ambos os sistemas apresentaram melhor desempenho com o aumento da temperatura, atingindo sua máxima eficiência a 240°C e 30 bar. As conversões de CO_2 variaram de 14,4% a 19,9% para o catalisador A e de 10,51% a 21,37% para o catalisador B. Em termos de seletividade, o catalisador A favoreceu a produção de metanol, com valores variando entre 40,64% e 94,46%, enquanto a formação de DME atingiu 54,70% nas melhores condições operacionais. O catalisador B apresentou seletividade para metanol entre 42,6% e 52,8%, e para DME na faixa de 44,25% a 52,83%. O aumento da temperatura intensificou a conversão do CO_2 , como também estimulou a desidratação do metanol, favorecendo a formação de DME, especialmente no catalisador B. Por outro lado, o catalisador A exibiu maior seletividade para metanol em pressões elevadas. A escolha do suporte foi determinante para a seletividade dos produtos obtidos. Os achados deste trabalho contribuem para o avanço na concepção de catalisadores mais seletivos e eficientes na conversão de CO_2 através da hidrogenação.

Palavras-chave: Conversão de CO_2 ; Catalisadores heterogêneos; Zeólita HZSM-5; Alumina.

ABSTRACT

This study addresses the hydrogenation of carbon dioxide (CO₂) into higher value-added chemicals, such as methanol and dimethyl ether (DME), using Cu-Zn-based heterogeneous catalysts supported on two distinct materials: HZSM-5 modified with CaO (Catalyst A) and alumina (Catalyst B). The objective was to investigate the catalytic performance and selectivity of these materials under different operating conditions, contributing to CO₂ emission mitigation strategies. The experiments were conducted in a PID automated reactive unit using a fixed-bed reactor with an internal diameter of 9.1 mm and a total length of 304.8 mm, with a space velocity of 0.5 h⁻¹ and a CO₂/H₂ molar ratio of 1/3 in all tests. Characterization analyses revealed that Catalyst B exhibited a higher specific surface area compared to Catalyst A. X-ray diffraction (XRD) confirmed the presence of well-defined crystalline phases, while scanning electron microscopy (SEM) displayed distinct morphologies between the studied materials. Catalytic tests demonstrated that both systems performed better with increasing temperature, reaching peak efficiency at 240°C and 30 bar. CO₂ conversions ranged from 14.4% to 19.9% for Catalyst A and from 10.51% to 21.37% for Catalyst B. In terms of selectivity, Catalyst A favored methanol production, with values ranging from 40.64% to 94.46%, while DME formation reached 54.70% under optimal conditions. Catalyst B exhibited methanol selectivity between 42.6% and 52.8%, and DME selectivity between 44.25% and 52.83%. Increasing temperature enhanced CO₂ conversion but also promoted methanol dehydration, favoring DME formation, particularly in Catalyst B. On the other hand, Catalyst A displayed higher methanol selectivity at elevated pressures. The choice of support was crucial for the selectivity of the obtained products. The findings of this study contribute to the advancement of more selective and efficient catalysts for CO₂ conversion through hydrogenation.

Keywords: CO₂ Conversion; Heterogeneous Catalysts; HZSM-5 Zeolite; Alumina.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Alguns dos produtos formados através da reação de hidrogenação do CO ₂	18
Figura 2- CH ₃ OH e DME inseridos no ciclo do carbono.....	20
Figura 3- Mecanismo de síntese do DME a partir do CH ₃ OH.....	24
Figura 4- Zeólitas com diferentes tipos de estrutura.....	26
Figura 5- Via de síntese do CH ₃ OH com o mecanismo proposto, com respectivas reações nas superfícies do catalisador Cu/ZrO ₂	35
Figura 6- Possíveis rotas para a hidrogenação do CO ₂	36
Figura 7- Mecanismos fenomenológico de reação para a conversão de CO ₂ em CH ₃ OH sobre catalisador de Cu.....	37
Figura 8- Mecanismo de reação da formação de CH ₃ OH sobre um catalisador à base de Cu.....	38
Figura 9- Rota a partir do gás de síntese para produção de CH ₃ OH	39
Figura 10- Rota a partir da hidrogenação direta do CO ₂ para produção de CH ₃ OH.	39
Figura 11- CH ₃ OH como base química	41
Figura 12- Estrutura tetraédrica do carbono no CH ₃ OH.	41
Figura 13- Fluxograma da preparação dos catalisadores.	47
Figura 14- Unidade PID MICROACTIVITY – effi (a), conectada ao cromatógrafo (b).	50
Figura 15- Vistas laterais, frontal e interna da unidade MICROACTIVITY-effi da Eng&Tech.....	50
Figura 16 - Imagens MEV de CaO derivado de casca de ovo (a) antes e (b) depois do tratamento de reidratação.	55
Figura 17- Imagem TEM para CaO (a) calcinado a 900°C, e após reidratação e recalculado a 800°C (b)1x, (c)2x, (d)3x, (e)4x e (f) 5x	56
Figura 18- Padrão de DRX do CaO preparado por calcinação a 800°C.	57
Figura 19 - Espectros Raman de CaO.	58
Figura 20 - Curvas termogravimétrica (TG) e termogravimétrica derivada (DTG) do CaO.	59
Figura 21 - DRX do catalisador Cu-Zn-HZSM-5-CaO e HZSM-5.....	61
Figura 22 - DRX do catalisador Cu-Zn-Al ₂ O ₃ e Al ₂ O ₃	62
Figura 23 - Imagens MEV do catalisador Cu-Zn/Hzsm-5-CaO 2x (a) e 10x (b) e catalisador de Cu-Zn/Al ₂ O ₃ 2x c) e 10x d).	63
Figura 24 - Cromatograma dos produtos formados da reação de hidrogenação de CO ₂	66
Figura 25 - Efeito da temperatura e pressão na conversão de CO ₂ Com o catalisador A.	67
Figura 26 - Efeito da temperatura e pressão na conversão de CO ₂ Com o catalisador B.	69
Figura 27 - Efeito da temperatura com prersão de 20bar sobre a seletividade dos produtos.	69
Figura 28 - Efeito da temperatura com prersão de 25bar sobre a seletividade dos produtos.	70

Figura 29 - Efeito da temperatura com prerssão de 30bar sobre a seletividade dos produtos.	70
Figura 30 - Efeito da pressão com temperatura 220°C sobre a seletividade dos produtos.	71
Figura 31 - Efeito da pressão com temperatura 230°C sobre a seletividade dos produtos.	71
Figura 32 - Efeito da pressão com temperatura 240°C sobre a seletividade dos produtos.	72
Figura 33 - Efeito da temperatura com prerssão de 20bar sobre a seletividade dos produtos.	73
Figura 34 - Efeito da temperatura com prerssão de 25bar sobre a seletividade dos produtos.	73
Figura 35 - Efeito da temperatura com prerssão de 30bar sobre a seletividade dos produtos.	74
Figura 36 - Efeito da pressão com temperatura 220°C sobre a seletividade dos produtos.	74
Figura 37 - Efeito da pressão com temperatura 230°C sobre a seletividade dos produtos.	75
Figura 38 - Efeito da pressão com temperatura 240°C sobre a seletividade dos produtos.	75

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Desempenho Catalítico de Catalisadores Seleccionados na Hidrogenação de CO ₂ para CH ₃ OH nos Últimos 20 Anos.....	23
Tabela 2 - Variação de entalpia e energia livre de Gibbs para reações envolvendo o CO ₂	33
Tabela 3 - Propriedades físico-químicas do CH ₃ OH.	42
Tabela 4 - Comparação das propriedades físicas e termo-físicas do dimetil éter (DME) com combustíveis comumente usados.....	43
Tabela 5 - Vantagens e desvantagens da síntese de DME em uma e duas etapas.	43
Tabela 6 - Etapas gerais de adsorção e reação-dessorção do processo de síntese direta para produção de CH ₃ OH a partir do monóxido e dióxido de carbono.	53
Tabela 7 - Área superficial, volume e tamanho de poros do catalisador A.....	65
Tabela 8 - Área superficial, volume e tamanho de poros do catalisador B.....	65

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	14
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	17
2.1 ALTERNATIVAS PARA DIMINUIÇÃO DE CO ₂ NA ATMOSFERA	17
2.2 HIDROGENAÇÃO DO CO ₂	18
2.2.1 Formação de CH ₃ OH e DME partindo da hidrogenação CO ₂	19
2.3 CATALISADORES PARA A HIDROGENAÇÃO CO ₂	22
2.3.1 Aplicações de zeólitas na hidrogenação do CO ₂	24
2.3.2 Aplicações da Alumina na hidrogenação do CO ₂	28
2.3.3 Aplicações do CaO como suporte de catalisadores	31
2.4 TERMODINÂMICA, MECANISMO E CINÉTICA DE HIDROGENAÇÃO CO ₂	32
2.5 METANOL, DME E SUAS APLICAÇÕES	40
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	45
3.1 PREPARAÇÃO DOS SUPORTES CATALÍTICOS.....	45
3.1.1 Preparação do suporte (HZSM-5).....	45
3.1.2 Preparação do óxido de cálcio suporte (CaO) da casca do ovo de galinha	45
3.1.3 Preparação da alumina suporte (Al ₂ O ₃).....	45
3.2 PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES.....	46
3.2.1 Impregnação úmida	46
3.2.2 Caracterização do CaO da casca de ovo.....	47
3.3 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES	47
3.3.1 Difração de raios X.....	48
3.3.2 Microscopia eletrônica por varredura (MEV)	49
3.3.3 Análise textural	49
3.4 AVALIAÇÃO DAS REAÇÕES CATALÍTICAS	50

3.5	MODELAGEM CINÉTICA	53
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	55
4.1	CARACTERIZAÇÃO DO CaO	55
4.1.1	MEV	55
4.1.2	TEM do CaO da casca de ovo.....	56
4.1.3	DRX do CaO	57
4.1.4	Espectro Raman do CaO	58
4.1.5	TGA do CaO da casca de ovo	59
4.2	CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES	60
4.2.1	Difração de raios X (DRX).....	60
4.2.2	MEV	63
4.2.3	Análise Textural.....	64
4.3	TESTES CATÁLÍTICOS.....	66
5	CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS	77
6	REFERÊNCIAS	79

1 INTRODUÇÃO

Com o contínuo avanço do setor industrial e o crescente desenvolvimento econômico, a demanda por energia tem aumentado drasticamente ao longo dos anos, tornando-se um dos principais desafios globais. Essa expansão industrial, caracterizada pelo aumento da produção em massa, está impulsionando a necessidade de suprir uma quantidade cada vez maior de energia para alimentar máquinas, equipamentos e processos produtivos em diversas áreas, como a manufatura, a construção civil, a agricultura e o transporte. No entanto, esse aumento na demanda energética vem acompanhado de sérias consequências ambientais. A maior parte da energia atualmente consumida ainda é proveniente de fontes baseadas em combustíveis fósseis, como o carvão, o petróleo e o gás natural, que embora eficientes, são finitos e altamente poluentes. A queima desses combustíveis libera uma grande quantidade de gases de efeito estufa, contribuindo significativamente para o agravamento do aquecimento global, a acidificação dos oceanos e as mudanças climáticas. Além disso, a exploração dessas fontes energéticas causa impactos devastadores nos ecossistemas, como a degradação do solo, contaminação de águas subterrâneas e perda de biodiversidade (KANAANI, 2022; JIANG et al., 2023).

Consequentemente, o meio ambiente tem sido afetado de forma significativa pelo aumento da poluição atmosférica causada pela indústria. A liberação de dióxido de carbono (CO_2) proveniente da queima de combustíveis fósseis é um dos principais contribuintes para a intensificação do efeito estufa. Esse fenômeno resulta no aquecimento gradual do planeta, com consequências desastrosas, como o derretimento de geleiras, a elevação do nível do mar e a ocorrência de eventos climáticos extremos (JIANG et al., 2023; FRANCIS et al., 2022).

Dessa forma, torna-se urgentemente necessário buscar alternativas de energia que possam atender à crescente demanda de forma sustentável e, ao mesmo tempo, minimizar a emissão de gases de efeito estufa. A transição para fontes de energia mais limpas, como a solar e a eólica, já está em andamento, mas ainda é insuficiente para substituir completamente os combustíveis fósseis em curto prazo. Nesse cenário, uma estratégia promissora para mitigar os impactos ambientais e reduzir a dependência dos combustíveis fósseis é a hidrogenação do CO_2 . Esse processo inovador envolve a conversão do dióxido de carbono em produtos de valor agregado, como por exemplo o metanol (CH_3OH) que pode ser utilizado como combustível limpo ou matéria-prima para a indústria química. O CH_3OH possui significativa importância econômica, sendo amplamente empregado na fabricação de produtos químicos, como formaldeído, ácido acético e olefinas, além de seu potencial como combustível alternativo, inclusive para aplicações marítimas e geração de energia. Sua versatilidade e crescente

demanda no mercado global reforçam a relevância desse processo na transição para uma economia de baixo carbono. Já o dimetil éter (DME) é um composto químico simples, de fórmula molecular C_2H_6O , caracterizado por sua natureza gasosa à temperatura ambiente, ausência de toxicidade, alta capacidade de combustão limpa e facilidade de liquefação sob pressões moderadas. Sua produção pode ocorrer a partir da desidratação catalítica do CH_3OH , um processo no qual duas moléculas de CH_3OH reagem em presença de catalisadores ácidos sólidos resultando na formação do DME e na liberação de água. Diversos metais, incluindo cobre, ferro, cobalto, níquel, gálio e rutênio, têm sido amplamente investigados como catalisadores nessa reação, dado seu papel crucial na aceleração e eficiência dos processos de conversão (JIANG et al., 2023; FRANCIS et al., 2022).

Nesse contexto, quanto mais assertiva for a síntese do catalisador utilizado na hidrogenação do CO_2 , melhor será o desempenho da reação, tanto em termos de conversão quanto de seletividade dos produtos gerados. A escolha criteriosa dos catalisadores e suas combinações são fundamentais para alcançar reações mais eficientes e sustentáveis. Por isso, pesquisadores estão focados no aprimoramento do sistema catalítico, buscando o emprego de diferentes promotores, como ZnO , ZrO_2 , metais nobres e terras raras, que podem aumentar a atividade do catalisador. Além disso, o suporte sobre o qual o catalisador é disperso, como alumina, sílica ou zeólitas, também influencia diretamente na estabilidade e na distribuição das partículas catalíticas, afetando o desempenho global da reação. A integração de novas abordagens na síntese de catalisadores pode representar um avanço significativo na captura e reutilização do CO_2 , tornando a hidrogenação uma solução viável no combate às mudanças climática (FRANCIS et al. 2022; DANG et al. 2018; REN et al. 2019).

Com base no que foi exposto, o presente trabalho tem como objetivo geral estudar a valorização do CO_2 por meio da reação de hidrogenação, utilizando catalisadores bifuncionais. Esses catalisadores combinam atividades metálicas, como as do cobre, níquel, zinco e rutênio com atividades ácidas, como as apresentadas pela zeólita HZSM-5 e a alumina. Visando atender o objetivo geral deste trabalho, foram traçados os seguintes objetivos específicos:

- Preparar sistemas catalíticos bifuncionais contendo cobre e zinco suportados em zeólitas ácidas (HZSM-5) adicionadas de CaO , e Alumina ($\gamma-Al_2O_3$);
- Caracterizar os suportes e seus respectivos sistemas catalíticos a partir de diferentes técnicas: difração de raios-X (DRX); análise textural; Microscopia Eletrônica de varredura (MEV).

- Avaliar a conversão do CO_2 e a seletividade a Metanol (CH_3OH) e Dimetil éter (DME);
- Avaliar o desempenho dos catalisadores em diferentes condições de pressão (20, 25 e 30 bar) e temperatura (220, 230 e 240°C), com o objetivo de analisar sua influência na conversão do CO_2 e na seletividade a CH_3OH e DME.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

A crescente emissão de CO₂ tem impulsionado a busca por estratégias eficientes de mitigação, visando reduzir seu impacto no efeito estufa. A seguir, são apresentadas algumas alternativas desenvolvidas para minimizar essas emissões.

2.1 ALTERNATIVAS PARA DIMINUIÇÃO DE CO₂ NA ATMOSFERA

O CO₂ é o principal responsável pelo efeito estufa e há uma crescente tendência nas emissões globais desse gás. Uma solução viável para reduzir as emissões de CO₂ é a captura e armazenamento de carbono (CAC). O conceito de CAC envolve principalmente a captura de CO₂ de uma fonte específica antes de ser liberado na atmosfera. A separação do CO₂ pode ser realizada por diferentes meios, como destilação criogênica, absorção física e química, adsorção, separação por membranas, separação por hidratos, entre outros. O transporte por meio de gasodutos é a opção preferida para grandes volumes de CO₂ em distâncias relativamente longas. Outra opção envolve o armazenamento de CO₂ em formações geológicas (como rochas, aquíferos, campos de petróleo esgotados etc.), onde ele fica aprisionado em estruturas rochosas impermeáveis (PAREKH, 2023; ZANCO, 2021).

No entanto, tem surgido uma preocupação social significativa em relação ao CAC devido à incerteza predominante quanto à segurança, viabilidade e acessibilidade da instalação de armazenamento geológico para o CO₂ capturado. Algumas das preocupações graves levantadas por diferentes países em relação ao CAC são o risco de ocorrência de explosões repentinas ou vazamentos de CO₂ na atmosfera, bem como a possibilidade de que movimentos do solo comprometam seriamente a integridade do armazenamento, resultando em eventos sísmicos. Deste modo, fica evidente que o CAC seja uma possível opção para reduzir as emissões de CO₂, contudo ela apresenta alguns problemas que levaram a outras estratégias alternativas para mitigar as emissões de CO₂ (ZOBACK, 2012; PAREKH, 2023).

Uma alternativa para reduzir a emissão de CO₂ é sua utilização como matéria-prima. Isso resultou no conceito de captura e utilização de dióxido de carbono – CCU (do inglês, *Carbon Capture and Utilization*), que emergiu como outra possível alternativa para mitigar as emissões de CO₂. A ideia de converter CO₂ em produtos de valor agregado foi introduzida na década de 1970, quando o aumento dos níveis atmosféricos de CO₂ não era uma preocupação global. Com o aumento das apreensões sobre o aquecimento global e o desejo de substituir recursos fósseis por recursos alternativos renováveis, deu um grande impulso ao conceito de CCU (PAREKH, 2023). Neste contexto, o CO₂ pode ser usado como uma matéria-prima potencial para produzir combustíveis de transporte e de aviação, além de produtos químicos de valor agregado como CH₃OH e éter dimetílico. No entanto, devido à sua alta estabilidade,

o CO_2 apresenta um desafio significativo para sua utilização, portanto, a maioria das pesquisas nessa área concentra-se no desenvolvimento de catalisadores capazes de ativar eficientemente esse reagente (PAREKH, 2023).

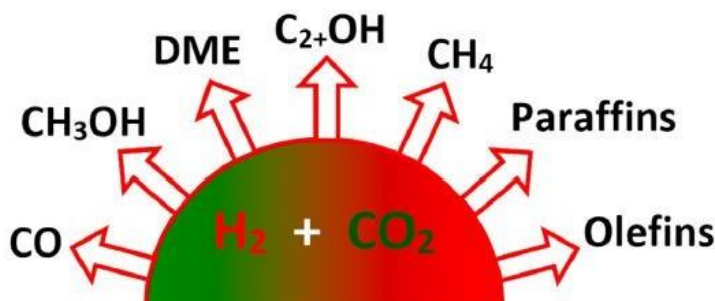
2.2 HIDROGENAÇÃO DO CO_2

A conversão do CO_2 em produtos químicos de maior valor agregado e combustíveis sustentáveis é uma área de pesquisa crucial, que busca soluções para mitigar as emissões de gases de efeito estufa. Para alcançar essa conversão desejada, é necessário o desenvolvimento de processos catalíticos que sejam altamente eficientes em termos energéticos e ambientalmente amigáveis (MINYUKOVA, 2023).

Um exemplo promissor de reação catalítica para a conversão do CO_2 é a hidrogenação, na qual o CO_2 é reduzido na presença de H_2 , resultando na formação de diversos produtos químicos de maior valor. Alguns exemplos são o CH_3OH , $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ e CH_4 . A hidrogenação catalítica do CO_2 tem sido objeto de intensa pesquisa devido às suas potenciais aplicações industriais e à capacidade de aproveitamento de CO_2 como uma matéria-prima valiosa (RENTE, 2017).

O CH_3OH , em particular, é considerado um dos principais produtos almejados na hidrogenação do CO_2 , pois é um composto químico versátil e pode ser utilizado como matéria-prima na produção de solventes, combustíveis e outros produtos químicos de alto valor agregado. A Figura 1 ilustra, alguns produtos que podem ser formados através do processo de hidrogenação do CO_2 (MINYUKOVA, 2023; RENTE 2017).

Figura 1- Alguns dos produtos formados através da reação de hidrogenação do CO_2 .



Fonte: Minyukova (2023).

Existem diversas reações relevantes de hidrogenação, como o deslocamento reverso gás-água (RWGSR), a metanação, a formação de hidrocarbonetos e a síntese de CH_3OH e dimetil éter. Cada uma dessas reações requer catalisadores específicos para impulsionar as transformações químicas desejadas (MINYUKOVA, 2023).

Na RWGSR, CO_2 reage com H_2 para formar CO e H_2O . Essa reação compete diretamente com a hidrogenação direta do CO_2 , na qual o CO_2 é convertido em CH_3OH e H_2O . Enquanto a hidrogenação direta é mais desejável por levar à formação direta de CH_3OH , a RWGSR gera intermediários que podem ser utilizados em reações subsequentes (MINYUKOVA, 2023).

Catalisadores à base de Cu suportados ou modificados com Al_2O_3 , Zr, Co, Ti e/ou Si são amplamente empregados tanto para a RWGSR quanto para a hidrogenação direta do CO_2 . Esses catalisadores possuem a capacidade de promover a hidrogenação, facilitar a quebra da ligação $\text{C}=\text{O}$ e controlar a seletividade entre CO e CH_3OH , sendo cruciais para maximizar a eficiência da conversão do CO_2 (MINYUKOVA, 2023; ZHU, 2020).

A metanação, por sua vez, envolve a conversão de CO_2 em CH_4 através da adição de H_2 . Catalisadores à base de metais como Ni, Co e ferro Fe são amplamente empregados nesse processo. Geralmente, o suporte mais comum utilizado é a Al_2O_3 (KAKOEE, 2020).

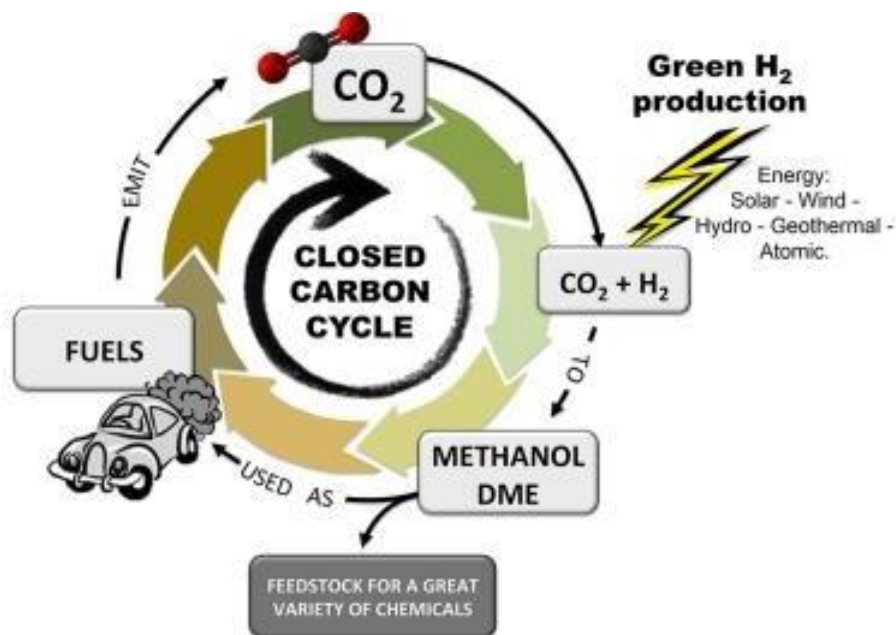
Na formação de hidrocarbonetos, o CO_2 e o H_2 são convertidos em compostos mais complexos, como os de cadeia longa ou intermediários de hidrocarbonetos. Catalisadores à base de Fe, Ni, Co e Mo são frequentemente utilizados, sendo os suportes variados, desde óxidos metálicos, como a Al_2O_3 , zeólitas e SiO_2 (GARBA, 2021).

2.2.1 Formação de CH_3OH e DME partindo da hidrogenação CO_2

A "economia do metanol", proposta pelo Prof. George A. Olah, coloca a hidrogenação do CO_2 em CH_3OH e produtos derivados como seu elemento central. Em sua forma mais básica, o conceito envolve a captura de CO_2 de fontes naturais, humanas ou industriais e sua transformação catalítica eficiente em CH_3OH , DME e outros compostos relacionados. A ideia por trás da economia do CH_3OH é utilizar o CO_2 como uma valiosa matéria-prima, em vez de um poluente, e empregar esses produtos químicos como alternativas sustentáveis para combustíveis, materiais e produtos químicos convencionais. Para alcançar uma transformação efetiva do CO_2 em CH_3OH e seus derivados, é necessário desenvolver catalisadores e processos adequados que possam lidar com os desafios associados à conversão do CO_2 em produtos úteis. A economia do CH_3OH é considerada uma abordagem promissora para combater as emissões

de CO_2 e avançar em direção a um futuro mais sustentável. A Figura 2 exibe a reação de hidrogenação do CO_2 , formando CH_3OH e DME, inserido no ciclo do carbono (MINYUKOVA, 2023; ÁLVAREZ, 2017).

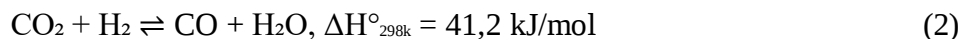
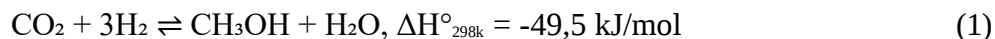
Figura 2- CH_3OH e DME inseridos no ciclo do carbono.



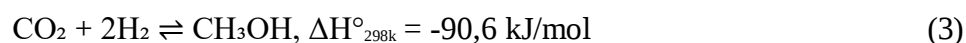
Fonte: Álvarez (2017).

Na síntese de CH_3OH e DME, são empregados catalisadores à base de cobre-zinco (Cu- Zn). A adição de óxido de zinco (ZnO) auxilia na melhoria da atividade catalítica e seletividade. Os catalisadores baseados em cobre são conhecidos por sua alta atividade de hidrogenação, sendo os compostos bimetálicos de platina (Pt) e cobalto (Co) especialmente promissores, apresentando uma conversão de CO_2 ainda maior (MINYUKOVA, 2023; ÁLVAREZ, 2017).

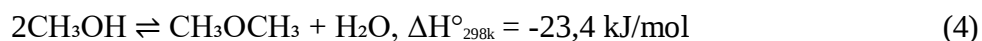
Para que o processo seja sustentável dentro do ciclo do carbono, o H_2 deve ser produzido de maneira mais ecológica, por exemplo, através reações fotocatalítica ou eletrólise da água com fontes de energia naturais ou renováveis. A síntese de CH_3OH e o deslocamento gás-água (RWGS) são as duas principais reações concorrentes no processo de hidrogenação do CO_2 para CH_3OH , representadas pelas equações 1 e 2, respectivamente (ÁLVAREZ, 2017).



Também é possível e provável que o CO formado por meio do RWGS passe por uma hidrogenação adicional para formar CH₃OH, conforme a equação 3 (ÁLVAREZ, 2017).



Já o DME é formado pela reação de desidratação do CH₃OH em presença de catalisadores ácidos sólidos, conforme a equação 4 (ÁLVAREZ, 2017).



Os aspectos termodinâmicos da síntese de DME estão intimamente relacionados aos da síntese de CH₃OH. Além de aumentar a pressão da reação, a limitação termodinâmica da conversão de CO₂ também pode ser mitigada se o CH₃OH for continuamente removido do lado do produto da equação 4 por meio de sua transformação efetiva em DME (ÁLVAREZ, 2017; SHEN, 2000).

2.3 CATALISADORES PARA A HIDROGENAÇÃO CO₂

A utilização de catalisadores desempenha um papel fundamental na conversão do CO₂ em produtos de maior valor agregado. Essa abordagem tem despertado um interesse significativo entre os pesquisadores, pois busca enfrentar desafios relacionados ao aquecimento global e à crise energética. No entanto, a conversão do CO₂ em compostos mais valiosos apresenta dificuldades devido à sua natureza extremamente inerte. O CO₂ é uma molécula com uma ligação dupla C=O de alta energia (750 kJ/mol), superior às ligações CC (336 kJ/mol), CO (327 kJ/mol) ou CH=411 kJ/mol (WU, 2017). Em consequência, isso requer uma alta quantidade de energia para a conversão do CO₂ em produtos de maior valor. Além disso, o CO₂ apresenta menor capacidade de absorção de calor em comparação com o CO, devido à sua estabilidade termodinâmica. Isso resulta em uma baixa quantidade de CO₂ adsorvido na superfície do catalisador, o que leva a uma baixa reatividade e uma alta seletividade. No contexto desses desafios, catalisadores eficientes, como os suportados em zeólitas, têm sido amplamente explorados para viabilizar a conversão do CO₂ em produtos químicos valiosos (AZHARI, 2022; WU, 2017).

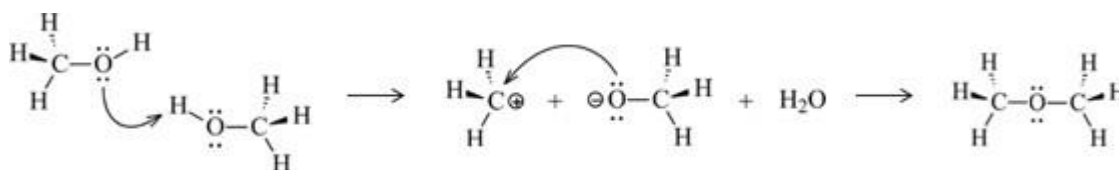
A hidrogenação do CO₂ usando catalisadores à base de Fe e Co geralmente resulta na formação de CO como um intermediário por meio da reação RWGS. Em contraste, catalisadores à base de Cu, In ou Zn produzem CH₃OH. A síntese de CH₃OH via hidrogenação de CO₂ ocorre através de um mecanismo em múltiplas etapas, envolvendo a adsorção inicial do CO₂ na superfície do catalisador, a ativação e dissociação do H₂, e a subsequente formação de intermediários como HCOO⁻ e CH₃O⁻, que culminam na produção de CH₃OH. Essa rota tem sido amplamente estudada devido ao seu potencial na indústria de combustíveis e química, com ênfase na busca por catalisadores mais seletivos e estáveis que operem sob condições moderadas de temperatura e pressão. A Tabela 1 apresenta uma visão geral do uso de catalisadores nos últimos 20 anos para a síntese de CH₃OH a partir da hidrogenação de CO₂ (AZHARI, 2022; MINYUKOVA, 2023).

Tabela 1 - Desempenho Catalítico de Catalisadores Seleccionados na Hidrogenação de CO₂ para CH₃OH nos Últimos 20 Anos.

Catalisadores	Método de Síntese	Temp. (°C)/Pressão(bar)	H ₂ / CO ₂	XCO ₂ (%)	SCH ₃ OH (%)
Cu–ZnO–Al ₂ O ₃	Coprecipitação	260/331	10	65.8	77.3
Cu–ZnO–Al ₂ O ₃	Coprecipitação	260/331	10	95.7	98.2
Cu–ZnO–Al ₂ O ₃	Coprecipitação	280/442	3	65.3	91.9
Cu(core)ZnO(shell)	Núcleo–Casca	250/30	3	2.3	100
Cu–ZnO–ZrO ₂	Coprecipitação + US	200/10	3	5.8	55.2
Cu–ZnO–ZrO ₂	Coprecipitação	230/30	3	15.2	35.1
Cu–ZnO–ZrO ₂	Coprecipitação	240/40	3	0.293	29
Cu–ZnO–ZrO ₂	Coprecipitação Assistida por Surfactante	240/30	3	12.1	54.1
Cu/ZrO ₂	Impregnação	280/30	3	12	32
Cu–ZnO–ZrO ₂	Coprecipitação	280/50	3	23	33
Cu–Ga ₂ O ₃ –ZrO ₂	Reação no Estado Sólido + Deposição–Coprecipitação	250/20	3	13.7	75.6
Cu/Ga ₂ O ₃ /ZrO ₂	Suporte ZrO ₂ + Cu (Troca Iônica) + Ga (Impregnação)	250/30	3.4	1.3	74
Cu/Al ₂ O ₃	Impregnação	280/950	4	30	80
La _{0.8} Zr _{0.2} Cu _{0.7} Zn _{0.3} O _x	Sol–Gel	250/50	3	12.6	52.5
Cu–ZnO–ZrO ₂	Coprecipitação Contínua Microfluídica	280/50	4	21	34
Pd–Cu/SiO ₂	Impregnação	300/41	3	6.6	34
Pd/ZnO	Sol-Imobilização	250/20	3	10.7	60
In ₂ O ₃ /ZrO ₂	Impregnação	300/50	4	5.2	99.8
Pd/ZnO–Al ₂ O ₃	Deposição–Precipitação	180/30	3	2.9	79.4
Au/Cu–ZnO–Al ₂ O ₃	Coprecipitação e Deposição Precipitação	260/40	6	28	55
Au/ZnO	Deposição–Precipitação	240/50	3	1	70

Fonte: Adaptado Alvarez et al. (2017).

A síntese de dimetil éter (DME) é uma rota alternativa de conversão do CO₂. Catalisadores à base de zeólita, como a ZSM-5, têm sido amplamente utilizados na síntese de DME a partir de CO₂ e H₂. Nesse processo, o CH₃OH é desidratado sobre a zeólita, resultando na formação de DME, conforme o mecanismo apresentado na Figura 3. O dimetil éter é um composto químico valioso que pode ser usado como combustível, aditivo para aerossóis e intermediário na produção de produtos químicos (AZHARI, 2022; BONURA, 2018).

Figura 3- Mecanismo de síntese do DME a partir do CH₃OH

Fonte: Sales (2013).

Conforme ilustrado no mecanismo apresentado na Figura 3, ao demandar uma menor quantidade de energia para romper a ligação C-O, o CH₃OH apresenta susceptibilidade à desidratação devido à perda do grupo funcional hidroxila, embora de forma menos intensa quando comparado a alcoóis secundários e terciários. Essa menor propensão à desidratação confere ao CH₃OH uma maior reatividade em relação aos alcoóis secundários e terciários, especialmente na ligação C-O. Assim, a ruptura dessa ligação, aliada ao ataque eletrofílico do hidrônio presente no grupo hidroxila de outra molécula de CH₃OH e ao ataque nucleofílico do oxigênio ao carbono terciário formado, viabiliza a conversão do CH₃OH em DME (SALES, 2013).

2.3.1 Aplicações de zeólitas na hidrogenação do CO₂

As zeólitas podem ser formados naturalmente devido à atividade vulcânica ou sintetizados por meio de métodos solvotérmicos, principalmente hidrotérmicos. Elas são aluminosilicatos cristalinos hidratados que apresentam estrutura tridimensional. Sua estrutura é composta por tetraedros de SiO₂ e Al₂O₃, nas quais os átomos de oxigênio estão ligados aos tetraedros adjacentes da estrutura cristalina. Uma característica importante das zeólitas são seus sítios ácidos de Brønsted (doador de prótons) e de Lewis (receptor de pares de elétrons), que se devem principalmente à presença de alumínio na estrutura zeolítica (KADJA, 2022; LIU *et al.* 2020; KUBŮ 2019). A facilidade de ajuste das propriedades e a alta estabilidade térmica das zeólitas ampliam sua aplicação como materiais catalíticos, especialmente para fins sustentáveis e geração de energia renovável. No contexto da conversão de CO₂, tem sido relatado que a combinação de catalisadores a base de zeólita na síntese do CH₃OH, melhora a seletividade desses produtos. Isso destaca o potencial das zeólitas como catalisadores eficientes para a transformação do CO₂ em produtos químicos valiosos (AZHARI, 2022; KADJA, 2022).

Até o momento, mais de 250 estruturas zeolíticas foram catalogadas no banco de dados da International Zeolite Association (IZA). Cada estrutura é identificada por um código de três

letras maiúsculas, geralmente derivado dos nomes dos materiais correspondentes, por exemplo, os códigos LTA e MFI representam L-type A e *Mordenite Framework Inverted*, respectivamente (KADJA, 2022).

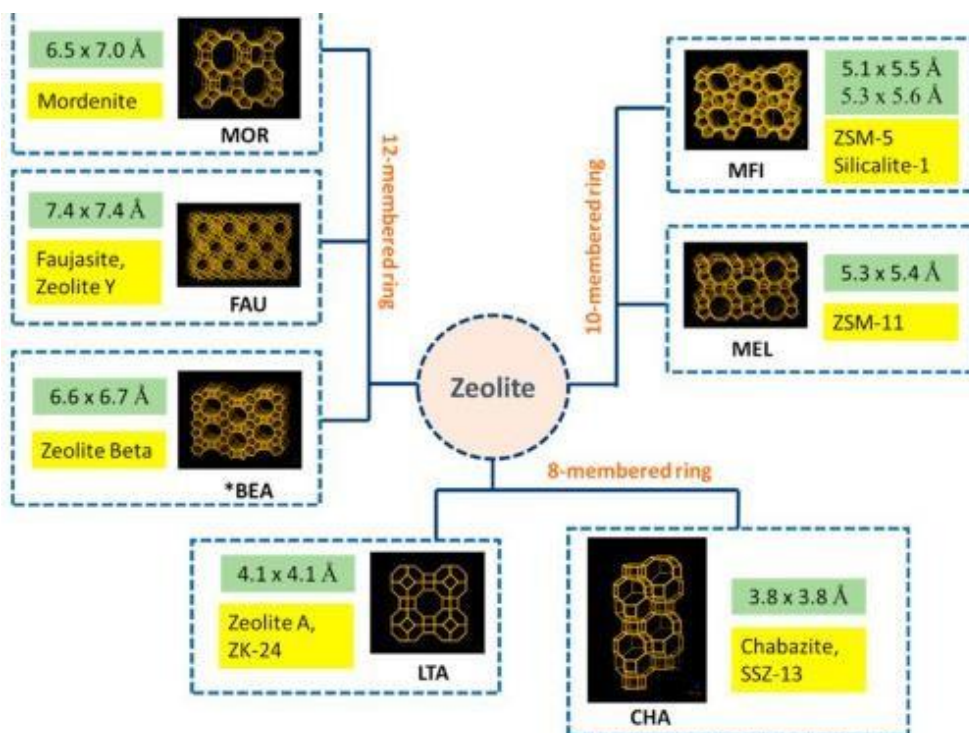
A porosidade das zeólitas é atribuída aos canais e gaiolas de microporos uniformes. A abertura do poro acessível é determinada pelos anéis compostos por unidades $n\text{ TO}_4$. Com base no tamanho das aberturas dos poros, as zeólitas podem ser classificadas em zeólitas de poros pequenos, médios e grandes (KUBŮ, 2019).

As Zeólitas de poros pequenos possuem microporos com anéis de 8 membros, com diâmetro de cerca de 3 a 4 Å. Essa categoria inclui várias estruturas, como LTA, CHA, AEI e AFX. Zeólitas de poros médios (por exemplo, MFI, MWW, MEL e FER) possuem aberturas de poros formadas por anéis de 10 membros, com diâmetro em torno de 5 a 6 Å, já as zeólitas de poros grandes apresentam aberturas de poros com diâmetro de aproximadamente 7 Å a 9 Å, formadas por anéis de 12 ou mais membros. Nessa categoria estão incluídas estruturas como FAU, MOR, BEA e EMT (KUBŮ, 2019).

A zeólita ZSM-5, Zeolite Socony Mobil, onde 5 é referente a abertura dos poros em angström, apresenta-se em um sistema ortorrômbico, com poros formados por anéis de 10 membros divididos em dois sistemas de canais que se cruzam, sendo um retilíneo (5,1 x 5,7Å) e outro sinusoidal (5,4 x 5,6Å) (SOUSA JÚNIOR, 2019).

Essa diversidade de estruturas permite uma ampla gama de aplicações e ajustes nas propriedades das zeólitas para atender a diferentes necessidades. A Figura 4 ilustra os vários tipos desses materiais (KADJA, 2022; KUBŮ 2019).

Figura 4- Zeólitas com diferentes tipos de estrutura.



Fonte: Kadja (2022).

Estudos na literatura têm investigado o papel das zeólitas na hidrogenação de CO_2 , explorando suas propriedades únicas, como alta área superficial, acidez ajustável e estrutura porosa.

Bonura et al. (2018) realizaram uma análise detalhada do comportamento catalítico do catalisador bifuncional Cu-Zn-Zr/FER na reação de hidrogenação direta de CO_2 para a produção de DME, avaliando os impactos das propriedades estruturais e superficiais induzidas no sistema pela presença da ferrierita (FER). Os experimentos foram conduzidos sob condições bem definidas, com temperatura variando entre 220°C e 260°C e pressão de 30 bar. Os catalisadores estudados apresentaram uma atividade inicial comparável, mas revelaram diferenças marcantes em termos de estabilidade ao longo do tempo de reação. Foi observado um decaimento progressivo mais acentuado nos catalisadores híbridos contendo zeólitas FER de maior acidez, o que sugere um impacto significativo da acidez sobre a durabilidade do sistema catalítico. Além disso, as análises de amostras pré e pós uso indicaram que a sinterização dos metais ativos durante a reação foi um fator predominante na redução da área superficial metálica, afetando diretamente o desempenho catalítico. Essa sinterização foi

proporcional à relação Si/Al da zeólita, indicando que propriedades estruturais intrínsecas da ferrierita desempenham um papel crucial nesse processo. Outro aspecto relevante foi a observação de que a redução de área superficial metálica estava intimamente associada à formação de água como subproduto da reação, que, por sua vez, contribuiu para acelerar a sinterização e comprometer a eficiência do catalisador. Esses resultados enfatizam a importância de controlar a acidez da zeólita e as propriedades estruturais do sistema híbrido para melhorar a estabilidade e a performance na produção de DME a partir de CO_2 .

Catizzzone et al. (2017) conduziram uma análise detalhada sobre a conversão de CH_3OH em dimetil éter (DME) e hidrocarbonetos, utilizando zeólitas do tipo FER com diferentes razões molares Si/Al (8, 30 e 60). O objetivo do estudo foi investigar como a variação na proporção de silício e alumínio influencia a quantidade e a distribuição de sítios ácidos, impactando diretamente na conversão do CH_3OH , na seletividade para DME e na formação de coque durante a reação. Os resultados obtidos mostraram que o catalisador com a menor razão Si/Al apresentou a maior densidade e fração de sítios ácidos de Lewis, o que sugere que uma menor razão Si/Al leva ao desenvolvimento de mais sítios ativos na superfície da zeólita. Os testes catalíticos confirmaram o papel crucial desses sítios ácidos na promoção da conversão, demonstrando que a presença de uma maior quantidade de sítios de Lewis favorece não apenas uma conversão mais eficiente do reagente, mas também uma maior estabilidade do catalisador ao longo do tempo de operação. Além disso, observou-se que a seletividade para DME foi mantida em níveis elevados, enquanto a formação de coque, responsável pela desativação do catalisador, foi minimizada nas amostras com maior acidez.

Sriakkarin et al. (2018) realizaram um estudo abrangente em um reator de leito fixo com o objetivo de aprimorar a produção seletiva de CH_3OH a partir da hidrogenação de CO_2 , empregando um catalisador à base de cobre e ferro suportados na zeólita microporosa ZSM-5. A pesquisa explorou de forma detalhada os efeitos das variáveis de processo, como a temperatura de reação, entre 180 a 260°C, e as diferentes razões molares de CO_2/H_2 entre 1:1 e 1:4. Os resultados revelaram que o catalisador contendo 10% de Cu e 10% de Fe, identificado como 10Cu-10Fe/ZSM-5, apresentou a maior conversão de CO_2 quando submetido a uma razão molar CO_2/H_2 de 1:3. Essa conversão foi ainda mais acentuada com a aplicação de um campo magnético externo durante o processo.

Bezerra (2021) estudou o processo de hidrogenação direta do CO_2 , destacando a reação de desidratação do CH_3OH produzido como intermediário para a produção de DME, ocorrendo em catalisadores ácidos sintetizados a partir de zeólitas ácidas ZSM-5 e ZSM-22. Os resultados obtidos para os catalisadores formulados (30%Cu-5%Mo/HZSM-22 e 30%Cu-5%Mo/HZSM-5), confirmam as propriedades ácidas das zeólitas e revelaram melhores desempenhos da HZSM-22 para a produção de DME. Considerando a possibilidade do HZSM-5 selecionar a reação para o CH_3OH , enquanto o HZSM-22 favorece o DME. Além de destacar que os catalisadores à base de zeólita têm várias vantagens para a desidratação de CH_3OH para DME, relevantes para catalisadores de alumina convencionais, como maior seletividade para DME e melhor estabilidade.

2.3.2 Aplicações da Alumina na hidrogenação do CO_2

A alumina (Al_2O_3) é amplamente utilizada como suporte catalítico em processos químicos devido às suas propriedades físicas, químicas e estruturais que a tornam altamente eficiente em diversas reações heterogêneas. Ela é conhecida por sua elevada estabilidade térmica, resistência mecânica e capacidade de dispersar fases ativas, o que aumenta a área de superfície disponível para a interação entre reagentes e catalisadores. Ela possui uma estrutura porosa que proporciona uma alta área de superfície específica, essencial para ancorar partículas metálicas e aumentar a dispersão das fases ativas. Sua resistência em condições severas de temperatura e pressão a torna ideal para processos catalíticos como a hidrogenação de CO_2 , que frequentemente ocorre em condições extremas (LEIDINGER, 2024).

Estudos na literatura têm investigado o papel da alumina na hidrogenação de CO_2 , explorando suas propriedades únicas, como alta área superficial, acidez ajustável e estrutura porosa.

Leidinger et al. (2024) realizaram um estudo utilizando alumina em catalisadores de Ag/ZnO, onde desempenhou um papel crucial na hidrogenação de CO_2 , promovendo melhorias significativas na eficiência e seletividade do processo. A presença da alumina exerceu um efeito dispersivo sobre o óxido de zinco (ZnO), resultando em uma maior distribuição da fase ativa sem alterar estruturalmente a fase de prata (Ag). Além disso, a formação de uma fase enriquecida de ZnO/ Al_2O_3 na superfície, caracterizada por maior redutibilidade, potencializa a

ativação dos intermediários reativos, elemento essencial para a reação. Alumina também impacta de forma expressiva a seletividade dos produtos gerados. Sem alumina, o catalisador apresentou seletividade elevada para CO (63%) e CH₄ (24%), enquanto a produção de CH₃OH é baixa (13%). Entretanto, à medida que o teor de alumina aumenta, a seletividade para CH₃OH cresce até atingir 80%, enquanto a seletividade a CO diminui para 20%, enquanto que a formação de CH₄ desaparece completamente. Essa mudança de seletividade está associada à inibição da via de formação de CO, enquanto a via do formiato que conduz à produção de CH₃OH, permanece ativa.

Spennati et al. (2023) conduziram estudos utilizando alumina como suporte na síntese de catalisadores de cobalto para a hidrogenação de CO₂. Os catalisadores foram preparados com e sem a adição de pequenas quantidades de sílica e, posteriormente, caracterizados por diversas técnicas para avaliação de suas propriedades estruturais e de desempenho catalítico. Durante os testes realizados em condições de estado estacionário, com temperaturas variando entre 250°C e 500°C e sob pressão atmosférica, os catalisadores suportados em alumina pura demonstraram maior atividade catalítica para a conversão de CO₂ em produtos desejados, como metano. Embora a adição de sílica tenha impactado ligeiramente a produção de metano, reduzindo sua eficiência, essa modificação não comprometeu significativamente a atividade geral dos catalisadores. Além disso, a utilização da alumina como suporte foi determinante para reduzir a desativação dos catalisadores, minimizando a deposição de carbono sobre as superfícies ativas. Essa característica favoreceu uma reação mais estável, prolongando a vida útil dos catalisadores e promovendo uma conversão de CO₂ mais eficiente ao longo do tempo. Esses resultados reforçam o papel crucial da alumina como suporte no desenvolvimento de catalisadores robustos e eficazes para processos de hidrogenação de dióxido de carbono.

Witoon et al. (2015) tiveram como objetivo investigar o desempenho de catalisadores à base de cobre suportados em alumina hierárquica meso–macroporosa na síntese de CH₃OH a partir da hidrogenação de CO₂. A pesquisa explorou como as propriedades estruturais e morfológicas da alumina influenciaram a eficiência do catalisador no processo de conversão de CO₂ em CH₃OH. A principal função da alumina neste estudo foi atuar como um suporte estável e eficiente para o cobre, que é o componente ativo no catalisador. A estrutura meso–macroporosa da alumina favoreceu a dispersão uniforme das partículas de cobre, aumentando a quantidade de sítios ativos disponíveis para a hidrogenação do CO₂. Além disso, a alumina contribuiu para a estabilidade térmica do catalisador, prevenindo a sinterização das partículas

de cobre durante o processo de reação. Sua alta porosidade também melhora a acessibilidade dos reagentes aos sítios ativos, o que resulta em maior eficiência na conversão de CO_2 para CH_3OH .

Khojasteh-Salkuyeh et al. (2023) abordaram o design de processos e a avaliação do ciclo de vida (LCA) de diferentes vias de produção de CH_3OH utilizando CO_2 . Três principais tecnologias de conversão de CO_2 para CH_3OH são consideradas: hidrogenação direta de CO_2 , reforma seca e tri-reforma de metano. A simulação de processos incluiu a captura de CO_2 de gases de combustão típicos de fornos de cimento, síntese de CH_3OH e etapas de purificação, utilizando o software Aspen Plus V11 e Aspen Hysys® V11.

- Hidrogenação direta de CO_2 : temperatura de 200-300°C e pressão de 50-100 bar.
- Reforma seca: razão molar CO_2/CH_4 de 1, com catalisadores típicos como $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ e carbetos de silício.
- Tri-reforma: combinação de vapor e CO_2 injetados no reformador de gás natural, com hidrogênio de alta pureza produzido via eletrólise.

Os resultados indicam que a hidrogenação direta de CO_2 é uma alternativa ambientalmente sustentável somente quando a intensidade de gases do efeito estufa (GEE) da eletricidade é inferior a 0,17 kg CO_2 equivalente por kWh. A eficiência térmica da hidrogenação direta de CO_2 é de 47,8% com base no Valor Calorífico Inferior (LHV), enquanto a reforma seca alcança 40,6% (LHV) e a tri-reforma atinge 57,9% (LHV). A reforma convencional de gás natural apresenta a maior eficiência térmica, com 68,4% (LHV).

A análise do ciclo de vida indica que a hidrogenação direta de CO_2 pode ser a opção mais ecológica em regiões com eletricidade de baixo carbono, como Quebec, Colúmbia Britânica, Manitoba e Ontário. Em locais onde a eletricidade é gerada principalmente a partir de combustíveis fósseis, como Alberta, a produção convencional de CH_3OH a partir de gás natural é mais favorável em termos de emissões de GEE.

2.3.3 Aplicações do CaO como suporte de catalisadores

A principal contribuição do CaO está associada à sua forte basicidade, que facilita a adsorção e ativação do CO₂. Além disso, o CaO pode ser derivado de fontes naturais ou resíduos, como conchas e cascas de ovo calcinadas, ampliando ainda mais o apelo ambiental e econômico do processo de síntese de catalisadores. Alguns estudos exibem os benefícios do óxido de cálcio em catalisadores bifuncionais.

Yang (2014) realizou um estudo com o objetivo de entender como os parâmetros de síntese afetam a atividade catalítica do catalisador NiCu/CaO/SiO₂ durante a reforma de CH₃OH. Verificou-se que o CaO desempenhou um papel crucial nesse catalisador bifuncional, contribuindo para a melhoria da atividade catalítica e a estabilidade do catalisador. Atuando também como um adsorvente de CO₂, capturando o dióxido de carbono gerado durante a reação.

Zhou et al. (2025) realizaram um estudo onde foi investigado o desempenho de um catalisador bifuncional composto por Ni-CaO-Ca₁₂Al₁₄O₃₃ na captura e hidrogenação in situ de CO₂. O trabalho destaca a capacidade do CaO de atuar como adsorvente de CO₂, promovendo a captura direta do gás durante o processo catalítico. O catalisador bifuncional, formado pela integração de Ni com CaO e o composto Ca₁₂Al₁₄O₃₃, mostrou excelente eficiência na conversão de CO₂ em metano (CH₄). Essa combinação permitiu uma sinergia entre os sítios ativos de níquel, responsáveis pela hidrogenação, e o CaO, que facilitou a adsorção e conversão do CO₂ capturado. Os resultados obtidos indicaram uma alta taxa de conversão de CO₂ (97,8%) e uma seletividade para metano de 97,5% durante o processo. Além disso, o catalisador apresentou elevada estabilidade térmica e operacional, mesmo após 50 ciclos de reação a 525°C, com uma redução de apenas 3% na capacidade de adsorção de CO₂.

Diversos autores destacaram a utilização de vários óxidos diferente do óxido de cálcio, além da aplicação das estruturas metal-orgânicas – MOFs. Neste contexto, Din et al. (2021) relataram em seu trabalho uma revisão crítica sobre a síntese de CH₃OH verde a partir de CO₂ e H₂ renovável utilizando vários catalisadores, baseados em estruturas metal-orgânicas (MOFs), entre eles o Cu,ZnO/UiO-66. Destacando a importância dos MOFs como uma nova classe de catalisadores termo-catalíticos para aplicações a baixa temperatura, abordando a preparação, características chave e vantagens dos MOFs como materiais catalíticos, além de realizar uma análise SWOT (forças, fraquezas, oportunidades e ameaças) de seu comportamento do ponto de vista da engenharia de reações químicas e aplicações. Nas condições operacionais variando,

e incluindo temperaturas entre 150°C e 270°C e pressões de 10 a 50 bar, verificou-se que a conversão de CO₂ e a seletividade para CH₃OH variam significativamente dependendo do catalisador e das condições específicas. Além de constatar os desafios para manter a estabilidade dos MOFs sob condições de reação e a escalabilidade dos procedimentos de síntese.

Biswal et al. (2022) revisaram vários métodos de conversão de dióxido de carbono em CH₃OH utilizando diversos catalisadores e técnicas. Onde comentaram que a conversão de CO₂ em CH₃OH é uma abordagem promissora para mitigar o aquecimento global e produzir combustíveis e produtos químicos valiosos. Focando principalmente em catalisadores à base de cobre e suas combinações com outros metais e óxidos metálicos, utilizando o mesmo método de co-precipitação, cujo os mistos apresentam as seguintes composições: Cu/ZnO/Al₂O₃; Cu/ZnO/Al₂O₃/ZrO₂/SiO₂; Cu/ZnO/Ga₂O₃; Cu/ZnO/TiO₂; Cu/ZnO/Al₂O₃/Cr₂O₃; Cu/ZnO/Al₂O₃/Ga₂O₃; Cu/ZnO/Al₂O₃/ZrO₂; Cu/ZnO/Al₂O₃/SiO₂; Cu/ZnO/Al₂O₃/ZrO₂/SiO₂; Cu/ZnO/Al₂O₃/ZrO₂/SiO₂; Cu/ZnO/Al₂O₃/TiO₂ (SUN et al., 1999; DALENA et al., 2018; HENGNE et al., 2019; LIM et al., 2009). E destaca a importância destes catalisadores à base de cobre na conversão de CO₂ em CH₃OH, com ênfase em combinações com ZnO, Al₂O₃, ZrO₂, SiO₂, Ga₂O₃, TiO₂ e Cr₂O₃, em condições operacionais típicas, que incluem temperaturas de 200-300°C, com alta conversão e seletividade em CH₃OH. Concluindo a necessidade da continuação de pesquisa para otimizar esses catalisadores e tornar o processo mais eficiente e economicamente viável.

2.4 TERMODINÂMICA, MECANISMO E CINÉTICA DE HIDROGENAÇÃO CO₂

Termodinamicamente, o CO₂ é um gás bastante estável, com alto estado de oxidação, tornando-se praticamente um inerte. Uma grande parcela do CO₂ é gerada por atividades antropogênicas, sendo emitida para a atmosfera por falta de tecnologia competitiva capaz de capturar e transformar o CO₂ em matéria-prima. Devido a isso, o dióxido de carbono ainda é pouco utilizado como fonte de carbono na indústria química (FIGUEROA, 2008).

Diante da evolução tecnológica, a reação de hidrogenação do CO₂ permite obter uma variedade de produtos com finalidades energéticas. A Tabela 2 apresenta os cálculos termodinâmicos de uma série de reações envolvendo o CO₂ (XIAODING; MOULIJN, 1996).

Tabela 2 - Variação de entalpia e energia livre de Gibbs para reações envolvendo o CO₂.

Reações	ΔH° (kJ/mol)	ΔG° (kJ/mol)
$\text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{HCOOH}(\text{l})$	-31	+34,3
$\text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{HCHO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	-11,7	+46,6
$\text{CO}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}(\text{l}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	-137,8	-10,7
$\text{CO}_2(\text{g}) + 4\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CH}_4(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	-259,9	-132,4
$2\text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow (\text{COOH})_2(\text{l})$	-39,3	+85,3
$2\text{CO}_2(\text{g}) + 6\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CH}_3\text{OCH}_3(\text{g}) + 3\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	-264,9	-38,0
$\text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) + \text{CH}_3\text{OH}(\text{l}) \rightarrow \text{HCOOCH}_3(\text{l}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	-31,8	+25,8
$\text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) + \text{CH}_3\text{OH}(\text{l}) \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH}(\text{l}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	-135,4	-63,6
$\text{CO}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) + \text{CH}_3\text{OH}(\text{l}) \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{l}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	-221,6	-88,9
$\text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) + \text{NH}_3(\text{g}) \rightarrow \text{HCONH}_2(\text{l}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	-103,0	+7,2
$\text{CO}_2(\text{g}) + \text{CH}_4(\text{g}) \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH}(\text{l})$	-13,3	+58,1
$\text{CO}_2(\text{g}) + \text{CH}_4(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CH}_3\text{CHO}(\text{l}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	-14,6	+74,4
$\text{CO}_2(\text{g}) + \text{CH}_4(\text{g}) + 2\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow (\text{CH}_3)_2\text{CO}(\text{l}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	-70,5	+51,2
$\text{CO}_2(\text{g}) + \text{C}_2\text{H}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CH}_2=\text{CHCOOH}(\text{l})$	-223,6	-115,0
$\text{CO}_2(\text{g}) + \text{C}_2\text{H}_4(\text{g}) \rightarrow \text{CH}_2+\text{CHCOOH}(\text{l})$	-49,1	+26,2
$\text{CO}_2(\text{g}) + \text{C}_2\text{H}_4(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}(\text{l})$	-166,6	-56,6
$\text{CO}_2(\text{g}) + \text{C}_2\text{H}_4(\text{g}) + 2\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}(\text{l}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	-171,1	-44,4
$\text{CO}_2(\text{g}) + \text{C}_6\text{H}_6(\text{l}) \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}(\text{l})$	-21,6	+30,5
$\text{CO}_2(\text{g}) + \text{C}_6\text{H}_5\text{OH}(\text{l}) \rightarrow \text{m-C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{COOH}(\text{l})$	-6,6	+46,9
$\text{CO}_2(\text{g}) + \text{CH}_2=\text{CH}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}(\text{l}) + \text{CO}(\text{g})$	+152,9	+177,3
$\text{CO}_2(\text{g}) + \text{C}(\text{s}) \rightarrow 2\text{CO}(\text{g})$	+172,6	+119,9
$3\text{CO}_2(\text{g}) + \text{CH}_4(\text{g}) \rightarrow 4\text{CO}(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	+235,1	+209,2
$\text{CO}_2(\text{g}) + \text{CH}_4(\text{g}) \rightarrow 2\text{CO}(\text{g}) + 2\text{H}_2(\text{g})$	+247,5	+170,8
$\text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{CH}_4(\text{g}) \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6(\text{g}) + \text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	+58,8	+88,0
$2\text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{CH}_4(\text{g}) \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4(\text{g}) + 2\text{CO}(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	+189,7	+208,3

Fonte: Xiadong; Moulijn, (1996).

Muitas das reações investigadas são exotérmicas, tornando-se interessantes devido a estabilidade do CO₂, entretanto, poucas possuem $\Delta G < 0$. Ao analisar estes resultados, observa-se que a maioria são reações de hidrogenação, com produtos que apresentam ligações C=O. A formação de água também contribui para ΔG favoráveis.

A abordagem de hidrogenação de CO₂ para formar CH₃OH é totalmente nova e comumente chamada de “economia do CH₃OH”, isso é relativamente dependente do agregado de captura e armazenamento de carbono, além da reciclagem química. Hidrogenação de CO₂ para formar a molécula do CH₃OH ocorre na presença de hidrogênio, que é um agente do processo exotérmico (BISWAL *et al.*, 2022).

A promoção de catalisadores com metais alcalino-terrosos, metais de transição e óxidos de metais de terras raras pode resultar no aumento da capacidade catalítica. Todavia, as vantagens do sistema Cu promovido com Zn incluem baixo custo e alta seletividade ao CH₃OH. Biswal et al. (2022) sugerem, no entanto, que deformações de Cu, redução incompleta ou orientação epitaxial de Cu devido ao ZnO, estabilizações de morfologias especiais, fenômenos de transbordamento e interação específica na interface Cu / ZnO podem influenciar o desempenho catalítico.

Como alternativa ao Cu/ZnO/Al₂O₃, OYOLA-RIVERA et al., (2015) realizaram um estudo como os catalisadores de paládio têm sido ativos e seletivos na síntese de CH₃OH. Constatando que a seletividade e atividade dos catalisadores de Pd são fortemente dependentes do suporte. A partir de vários estudos realizados em diferentes espécies de suporte, como o Ga₂O₃ para hidrogenação de CO₂ a CH₃OH e conversão direta em DME, o desempenho dos catalisadores foi avaliado a 270°C e 17 bar. Foram relatadas conversões de CO₂ na faixa de 5 – 14% com seletividade a DME variando entre 4 - 53% de acordo com a natureza do suporte. Segundo os autores, a adição de Nb₂O₅ como promotor em um dos catalisadores, aumenta a seletividade a DME de 0 até 53%, sugerindo que a seletividade do catalisador a DME não é dependente de sua fase metálica, mas da acidez promovida pela adição de Nb₂O₅. O principal problema deste catalisador seria o alto custo do gálio, que poderia prejudicar sua utilização a nível industrial.

Xiao et al. (2021) utilizaram substâncias nanoestruturadas piroelétricas para a redução de CO₂ a CH₃OH. As nanoplacas de estrutura em camadas perovskita bismuto tungstato gera energia térmica devido à variação de temperatura, o que promove a atividade catalítica piroelétrica para redução de CO₂ a CH₃OH na faixa temperada de 15°C – 70°C. O rendimento de CH₃OH é de cerca de 55,0 µmol·g⁻¹, que foi comparativamente maior depois de passar por 20 ciclos de variação de temperatura.

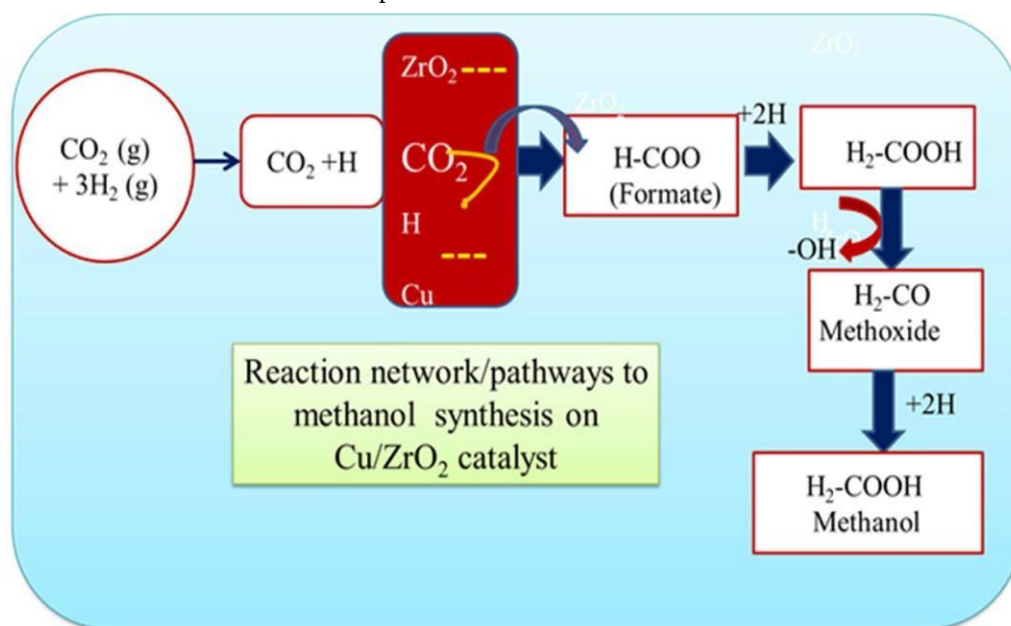
A cinética de uma reação é um fator importante para entender a velocidade que o reagente é consumido e a rapidez com que os produtos são formados. O estudo da cinética é um trabalho complexo, que pode ser simplificado através da obtenção da energia de ativação aparente. Esta, pode ser calculada através da equação Arrhenius. A plotagem da equação de Arrhenius segue o relatado por: Bezerra (2021) e Yang *et al.* (2020);

Muitos estudos utilizaram dessa ferramenta, que consiste em obter o slope (coeficiente angular) obtido da plotagem do logaritmo neperiano ($\ln$) da atividade versus o inverso de

temperatura ($1/T$), em Kelvin (BEZERRA, 2021; YANG *et al.* 2020). O *slope*, quando multiplicado com a constante universal dos gases (R), resulta na energia de ativação aparente (E_{ap}). Esse resultado ajuda no entendimento de como uma reação se comporta, principalmente quando há mecanismos que possuem reações paralelas e sequencias em competição, como o ocorre na hidrogenação catalítica do CO_2 para produção do CH_3OH .

Ambos RWGS e a via do formato de síntese de CH_3OH são mostradas em Figura 5.

Figura 5- Via de síntese do CH_3OH com o mecanismo proposto, com respectivas reações nas superfícies do catalisador Cu/ZrO_2

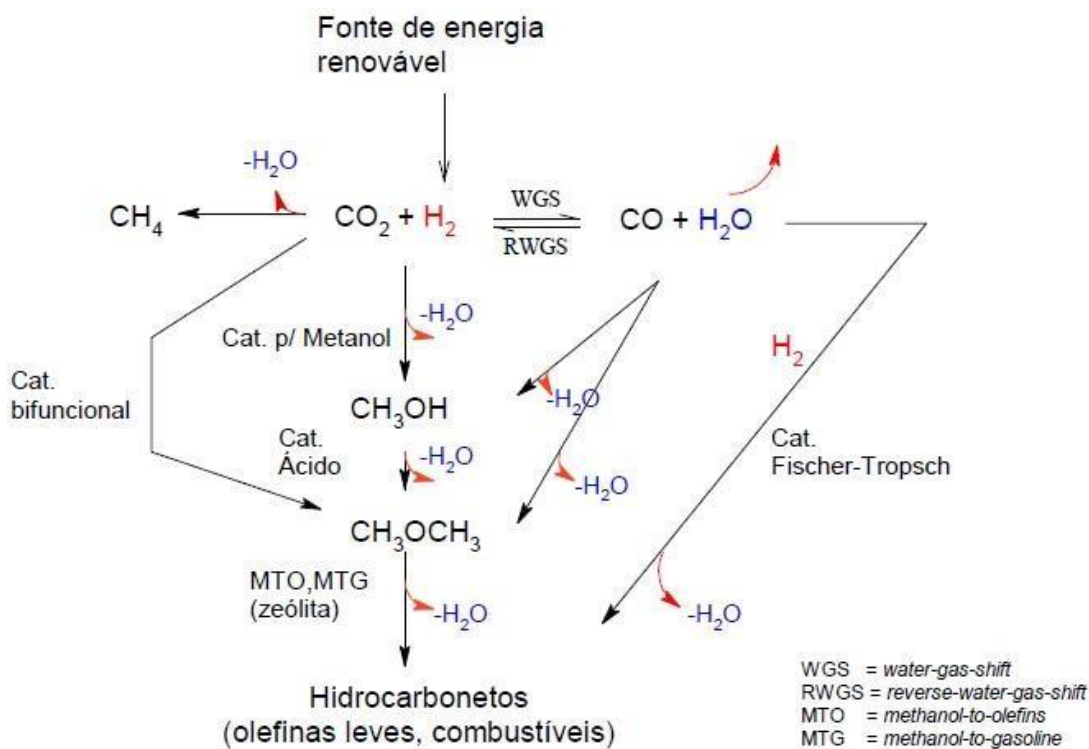


Fonte: Biswal et al. (2022).

O mecanismo global da reação de síntese de CH_3OH na presença de catalisador pode ser previsto se o estágio de ativação do CO_2 na superfície catalítica for conhecido durante o processo de hidrogenação catalítica.

A Figura 6 mostra algumas possíveis rotas para a hidrogenação do CO_2 . A qualidade e quantidade dos produtos obtidos podem ser controlados pela escolha de um catalisador apropriado. Dentre os produtos, estão o metano e hidrocarbonetos usados como combustível tipo diesel e gasolina, CH_3OH , DME e ainda álcoois superiores. Esses produtos podem ser armazenados em forma líquida e são compatíveis com a tecnologia e infraestrutura de transporte e armazenamento já existentes. São produtos que podem ser utilizados tanto na forma pura, em motores de combustão, quanto em misturas; e em células de combustível (AMPELLI, 2015).

Figura 6- Possíveis rotas para a hidrogenação do CO₂.



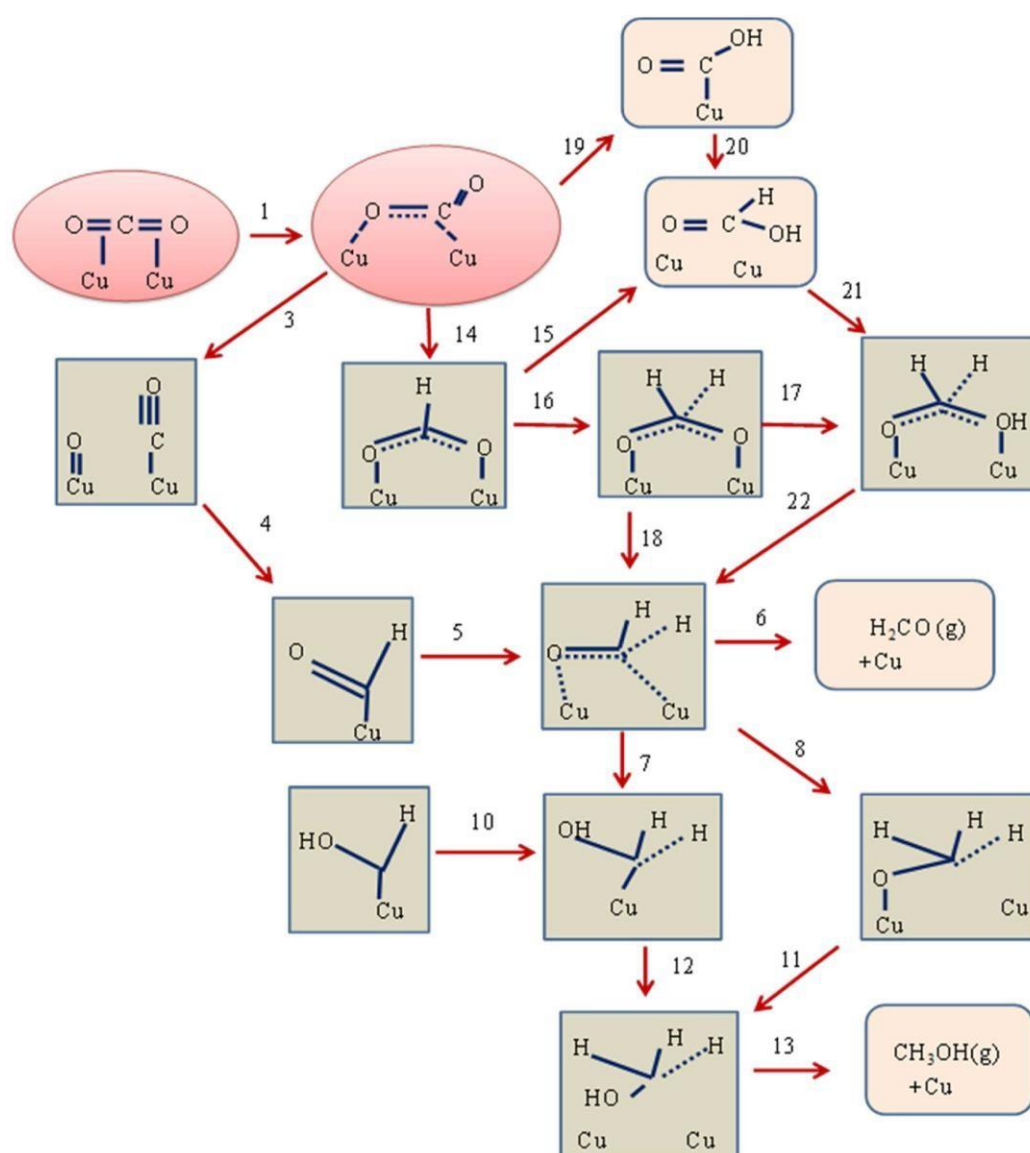
Assim, a hidrogenação de CO₂ a CH₃OH pode ser vista como uma rota viável e, ambientalmente amigável, possibilitando a sua utilização em grandes quantidades com o intuito de formar de produtos de elevado valor agregado, como hidrocarbonetos, álcoois e DME (GANESH *et al.*, 2014). A hidrogenação do CO₂, visando a produção de CH₃OH, é uma rota mais sustentável no quesito econômico, ambiental e energético, em comparação com a rota via gás de síntese (WIESBERG, 2016).

Como demonstrado pelos trabalhos citados anteriormente, existem variadas propostas de mecanismo para a síntese de CH₃OH a partir de CO₂, no entanto é necessário fazer muitas considerações antes de se propor um mecanismo de reação provável e sem dúvidas, as características do catalisador empregado é um ponto fundamental a ser estudado.

Os detalhes das diversas rotas de conversão de CO₂ em CH₃OH (Figura 7), na superfície do catalisador de Cu (Cu 110, Cu 100), são bem descritos por Higham *et al.* (2020). Foi sugerido que embora vários intermediários se formem durante o processo de hidrogenação, no entanto

intermediários, como compostos de formato e hidrocarboxila, desempenham um papel importante na dissociação do CO_2 e consequente hidrogenação para produzir CO que na hidrogenação através do intermediário compostos produzem CH_3OH . Durante a reação na presença de Cu no catalisador, o índice de superfície e a morfologia da superfície desempenham um papel importante para aumentar a reatividade do CO_2 .

Figura 7- Mecanismos fenomenológico de reação para a conversão de CO_2 em CH_3OH sobre catalisador de Cu .



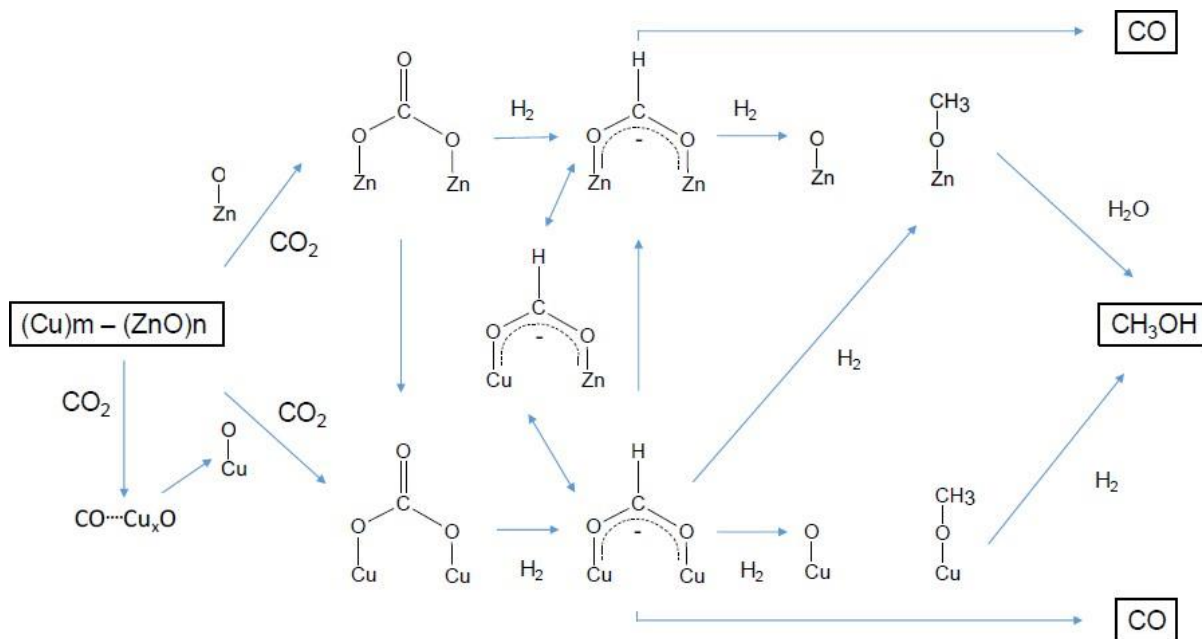
Fonte: Higham et al. (2020).

O principal fator do mecanismo é como e onde o CO_2 é obtido e ativado para a reação sobre a superfície de algum catalisador específico. Inicialmente, o mecanismo da reação é

deliberado sobre o Cu e também catalisadores à base de óxidos, mas ainda assim, é discutível como a superfície do catalisador varia com o tipo de catalisador e sua proporção de massa. Neste processo, o CO_2 é adsorvido na superfície dos óxidos metálicos e então o H_2 é dissociado sobre as espécies de cobre. O estado ativo das espécies de Cu principalmente existe como Cu^0 sobre Cu/ZrO_2 , no entanto, alguns pesquisadores sugeriram que Cu^+ é o componente ativo que funciona para o catalisador Cu/ZnO/SiO_2 sistema, que fornece experimentos estáticos de espalhamento de íons de baixa energia (LIU et al., 2017). O metal cobre e a valência inferior do Cu podem influenciar a propriedade catalítica dos catalisadores de óxido metálico à base de Cu. Ren et al. (2019) sugeriram um *Reverse-Water-Gas-Shift* (RWGS) mecanismo para a síntese de CH_3OH a partir de CO. O mecanismo redox mostra a síntese de CO através da reação chamada de Reversão Water-Gas-Shift (RWGS) e o método convencional de síntese ($\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$).

Joo et al. (1995) chegaram a concluir que espécies de formiato migravam do Cu para o ZnO e o formiato de Zn eram convertidos em CH_3OH por hidrogenação. Por fim, diversos mecanismos de reação propostos foram resumidos por Arakawa (1998), em um mecanismo de reação unificado mostrado na Figura 8.

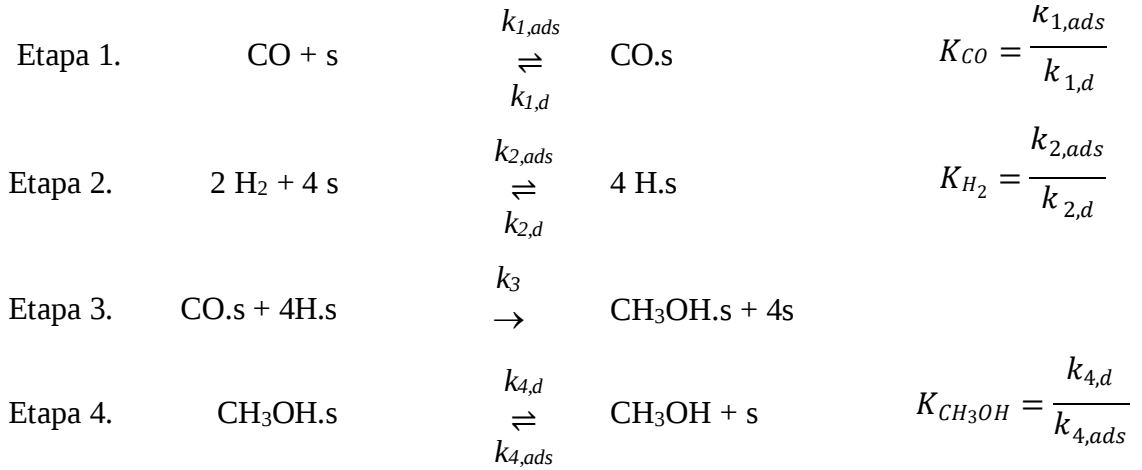
Figura 8- Mecanismo de reação da formação de CH_3OH sobre um catalisador à base de Cu.



Fonte: Adaptado de Arakawa (1998).

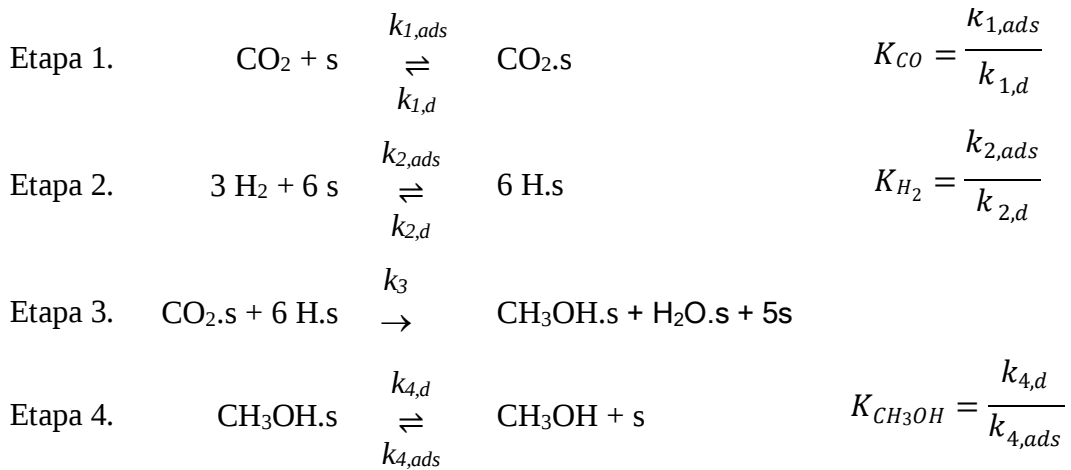
Outros mecanismos reacionais considerando os efeitos de superfícies foram propostos para as rotas de via direta da hidrogenação do CO₂ (CO₂ + 3H₂ ⇌ CH₃OH + H₂O), ou a partir da via do gás de síntese (CO + 2H₂ ⇌ CH₃OH). As Figuras 9 e 10 mostram esses mecanismos globais detalhados.

Figura 9- Rota a partir do gás de síntese para produção de CH₃OH



Fonte: Autor (2025).

Figura 10- Rota a partir da hidrogenação direta do CO₂ para produção de CH₃OH.

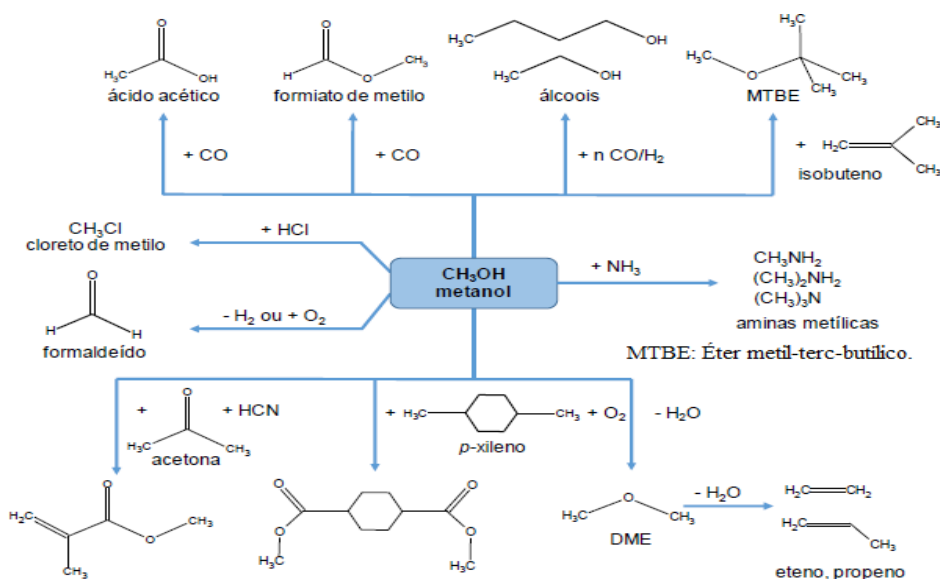


Fonte: Autor (2025).

2.5 METANOL, DME E SUAS APLICAÇÕES

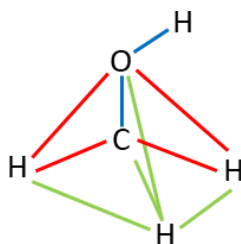
O CH_3OH é um álcool líquido leve, incolor e volátil. É o tipo mais simples de álcool e pode ser obtido pela combinação direta de gases como monóxido de carbono ou dióxido de carbono e hidrogênio a depender da razão estequiométrica entre o hidrogênio/monóxido ou dióxido de carbono na presença de um catalisador adequado ao processo desejado. O mercado global de CH_3OH vem crescendo desde de 2020, quando atingiu um valor de US\$ 26 bilhões. Os mercados atuais de CH_3OH são relativamente fragmentados, enquanto a síntese de formaldeído continua sendo a maior saída do CH_3OH . Outros mercados importantes incluem a produção de olefinas, éter metil terc-butílico/éter metil terc-amílico (MTBE/TAME), éter dimetil (DME) e como componente para gasolina (FRANCIS, 2022).

A Figura 11 apresenta os principais produtos produzidos a partir do CH_3OH e nota-se que o CH_3OH é um composto químico base de muita versatilidade. Entre estes, o ácido acético e o formaldeído apresentam-se como os principais produtos químicos produzidos a partir do CH_3OH . O formaldeído apresenta um uso final mais significativo, com um terço da demanda mundial de CH_3OH usado para a produção de derivados como etilenoglicol, acetaldeído, ésteres de celulose, revestimento de proteção e adesivo, tratamento de papéis e tecidos. O ácido acético entra com aproximadamente 10% da demanda mundial, produzindo produtos como garrafas de plástico, fibras de poliéster, tintas e adesivos (MELLO, 2017).

Figura 11- CH₃OH como base química

FONTE: Marielle (2017).

O radical metila presente no CH_3OH confere a sua estrutura do carbono um arranjo tetraédrico, devido à proximidade de todos os ângulos de ligação dos átomos componentes (C-H: $109,3^\circ$; C-O-H: 109°) conforme pode ser observado na Figura 12. Esse tipo de arranjo estrutural da molécula se deve a hibridização sp^3 do carbono (SALES, 2013).

Figura 12- Estrutura tetraédrica do carbono no CH₃OH.

Fonte: Sales (2013).

O carbono com estrutura sp^3 apresenta uma maior estabilidade, proporcionada pela fusão de um orbital s com três orbitais p , através de ligações sigma (σ). Levando-se em consideração que um dos vértices do tetraedro é ocupado pela hidroxila, ocorre o surgimento de cargas parciais entre o átomo de carbono (δ^+) e o oxigênio (δ^-), criando um momento dipolar de 1,70 D (SALES, 2013).

O comportamento termodinâmico do CH_3OH – modificações frente a variações de pressão e temperatura – está relacionado com suas propriedades físico-químicas. Os valores das propriedades físico-químicas do CH_3OH no estado puro se encontram apresentadas na Tabela 3 (SALES, 2013).

Tabela 3 - Propriedades físico-químicas do CH_3OH .

Propriedade	Especificação
Fórmula molecular	CH_3OH
Massa molar (g/mol)	32,04
Densidade (líquido, 298K) (kg/m^3)	791
Ponto de fusão (1,0 atm) (K)	197
Ponto de ebulição (1,0 atm) (K)	337
Ponto triplo (K)	175,5
Ponto crítico (K; kPa)	513; 7850
Calor específico (P constante, 298 K) (J/kg.K)	2500

Fonte: Sales (2013).

A presença do grupo metila na molécula prevê a solubilidade do CH_3OH em hidrocarbonetos, portanto, o que lhe confere uma ótima solubilidade em uma série de compostos orgânicos. Além do que, a presença do grupo funcional hidroxila também promove sua excelente miscibilidade em água (LEE *et al.*, 2018). Essa dualidade na sua natureza o faz indicado para ser usado como combustível oxigenado, devido sua alta fração de oxigênio estrutural (50%), bem como removedor de água presente na gasolina, através de extração (SALES, 2013).

O dimetil éter é o éter mais simples, com fórmula química CH_3OCH_3 . Suas propriedades físicas se assemelham às dos gases de petróleo liquefeitos, como propano e butano. Ele queima com uma chama azul visível e não gera peróxidos quando está em estado puro ou em formulações de aerossol. Diferentemente do metano, o dimetil éter não necessita de odorante, pois possui um odor adocicado semelhante ao de éter. As propriedades físicas do dimetil éter, em comparação com outros combustíveis, estão detalhadas na Tabela 4 (SEMELSBERGER, 2006).

Tabela 4 - Comparação das propriedades físicas e termo-físicas do dimetil éter (DME) com combustíveis comumente usados.

Propriedade	Metano (CH ₄)	CH ₃ OH (CH ₃ OH)	Dimetil éter (CH ₃ OCH ₃)	Etanol (CH ₃ CH ₂ OH)	Gasolina (C ₇ H ₁₆)	Diesel (C ₁₄ H ₃₀)
Massa molecular (g mol ⁻¹)	16,04	32,04	46,07	46,07	100,2	198,4
Densidade (g cm ⁻³)	0,00072 ^a	0,792	0,661 ^b	0,785	0,737	0,856
Ponto de ebulição normal (°C)	-162	64	-24,9	78	38–204	125–400
Poder calorífico inferior (LHV)						
- (kJ cm ⁻³)	0,0346 ^a	15,82	18,92	21,09	32,05	35,66
- (kJ g ⁻¹)	47,79	19,99	28,62	26,87	43,47	41,66
Exergia						
- (MJ L ⁻¹)	0,037	17,8	20,63	23,1	32,84	33,32
- (MJ kg ⁻¹)	51,76	22,36	30,75	29,4	47,46	46,94
Teor de carbono (wt.%)	74	37,5	52,2	52,2	85,5	87
Teor de enxofre (ppm)	~7–25	0	0	0	~200	~250

Fonte: Semelsberger (2006).

^a Valores por cm³ de vapor a temperatura e pressão padrão.^b Densidade a P = 1 atm e T = -25 °C.

Tradicionalmente, o dimetil éter tem sido produzido em um processo de duas etapas (também conhecido como rota convencional), onde o gás de síntese (geralmente gerado a partir da reforma a vapor do metano) é primeiro convertido em CH₃OH, seguido pela desidratação do CH₃OH para formar dimetil éter. Contudo essas reações podem acontecer em um único estágio. A Tabela 5 abaixo lista as vantagens e desvantagens desses 2 métodos para a síntese de DME.

Tabela 5 - Vantagens e desvantagens da síntese de DME em uma e duas etapas.

Síntese de DME em uma etapa		Síntese de DME em duas etapas	
Vantagens	Desvantagens	Vantagens	Desvantagens
Alta conversão de CO ₂	DME contém impurezas	DME de maior pureza	Menor conversão de CO ₂
Apenas 1 reator	Necessidade de controlar a formação de água	Sem problemas com água	Dois reatores
Menos equipamento	-	-	Mais equipamentos
Menor custo	-	-	Maior custo

Fonte: Autor (2025).

Desde meados da década de 1990, o dimetil éter tem sido promovido como substituto do diesel, devido ao seu alto índice de cetano. Ele vem ganhando mais atenção como uma alternativa viável ao diesel. As vantagens do dimetil éter em relação ao diesel convencional incluem a redução das emissões de NO_x, hidrocarbonetos e monóxido de carbono. A combustão do dimetil éter não produz fuligem. Testes em motores CIDI foram realizados com diesel e dimetil éter para comparar as emissões de gases de escape. Além disso, o DME pode ser misturado ao GLP para melhorar a eficiência de queima e reduzir as emissões de partículas e gases nocivos, o que contribui para a melhoria da qualidade do ar, especialmente em áreas urbanas (SEMELSBERGER, 2006; REN et al., 2019). Por fim, o DME tem aplicações promissoras na geração de energia elétrica, sendo utilizado em ciclos térmicos e plantas de geração de energia, devido à sua alta densidade energética e facilidade de armazenamento e transporte (XU et al., 2024).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste tópico é descrito detalhadamente os materiais utilizados e os procedimentos adotados para a síntese dos suportes catalíticos e a preparação dos catalisadores bifuncionais empregados neste estudo, destacando as etapas de secagem, calcinação e impregnação que garantiram a obtenção dos materiais com as características desejadas.

3.1 PREPARAÇÃO DOS SUPORTES CATALÍTICOS

3.1.1 Preparação do suporte (HZSM-5)

Para a obtenção da HZSM-5, a zeólita amoniacal ($\text{NH}_4\text{-ZSM-5}$), foi seca em estufa a 110°C por 12 h e, em seguida, submetida a aquecimento em uma mufla, na presença de ar, a 550°C por 6 h, sob taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, semelhante a metodologia proposta por REN et al. (2019).

3.1.2 Preparação do óxido de cálcio suporte (CaO) da casca do ovo de galinha

A preparação do CaO, material a ser utilizado na composição do suporte para a síntese do catalisador de Cu-Zn/HZSM-5-CaO, foi feita a partir do tratamento da casca de ovo oriundo de resíduos de origem doméstica, que se iniciou com limpeza das cascas por embebição em água fervente por 10 min para retirada de materiais gelatinosos aderidos à parede interna da casca do ovo. Em seguida, as cascas foram lavadas repetidamente com água da torneira e enxaguada com água destilada para remover as impurezas, posteriormente seca em estufa a 105°C por 24 h. Após a secagem, o material foi moído e peneirado em peneira de $63\ \mu\text{m}$, o pó moído e seco foi levado para um cadinho e calcinado em um forno mufla a 900°C por 3 h. Em seguida o pó de casca de ovo calcinado foi refluxado em água a 60°C por 6 h, e depois colocado na estufa para secar a 105°C durante 24 horas (NIJU, BEGUM e ANANTHARAMAN, 2016). Após secagem, o pó foi outra vez submetido a uma desidratação por calcinação a 800°C por 3 h para converter a forma de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ em CaO altamente porosa.

3.1.3 Preparação da alumina suporte (Al_2O_3)

A γ -alumina (Al_2O_3) foi selecionada como suporte catalítico devido à sua alta área superficial e estabilidade térmica, favorecendo a dispersão das fases metálicas dos catalisadores. O suporte foi pré-tratado termicamente com uma taxa de aquecimento de $5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ até 900°C , mantendo-se por 2 horas.

3.2 PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES

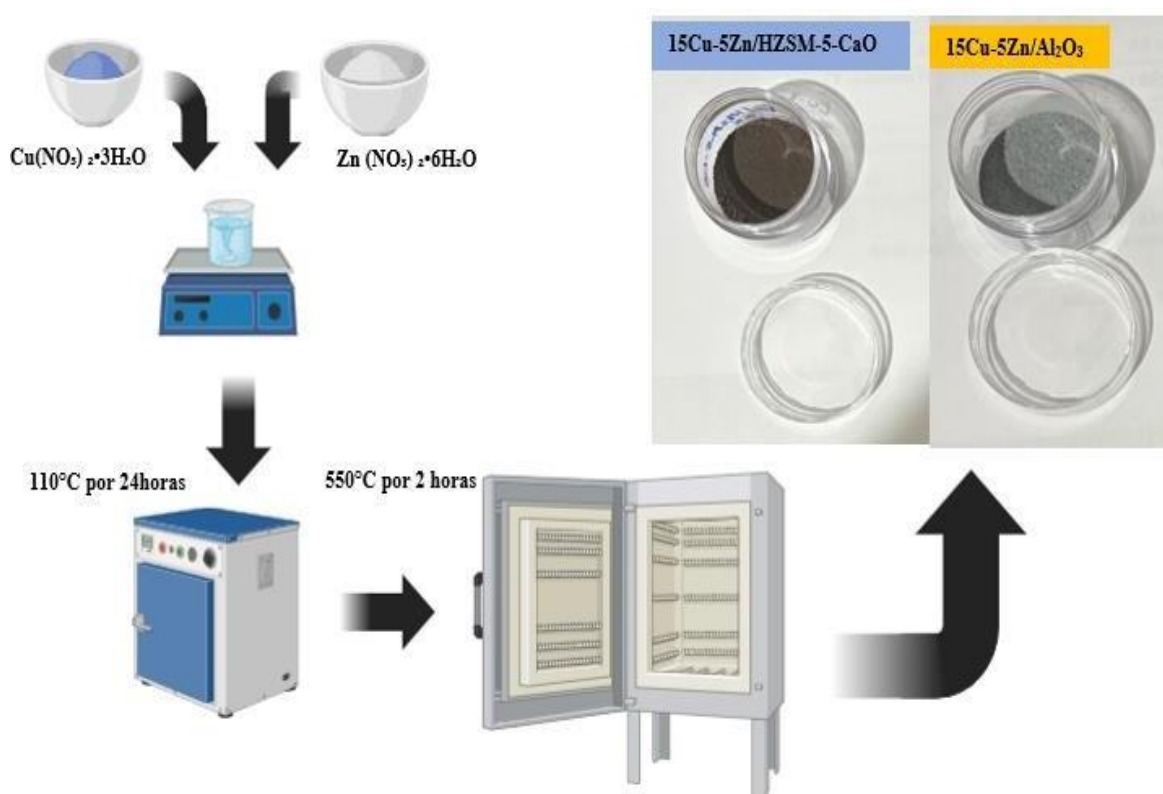
Os catalisadores bifuncionais à base de Cu e Zn foram preparados utilizando os suportes γ -alumina e a zeólita HZSM-5, este último, com 50% de óxido de cálcio. Os catalisadores foram preparados com 15% Cu e 5% de Zn. A impregnação foi realizada em duas etapas principais: preparação da solução e impregnação propriamente dita, seguidas por secagem e calcinação do material.

3.2.1 Impregnação úmida

As soluções metálicas foram preparadas dissolvendo 5,70 g de nitrato de cobre trihidratado ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) e 2,27 g de nitrato de zinco hexahidratado ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) em 60 mL de água deionizada. A solução foi agitada vigorosamente até completa dissolução dos sais, garantindo uma solução homogênea. Uma vez preparada a solução, o suporte de γ -alumina (Al_2O_3) ou de HZSM-5 impregnada com CaO (50% m/m), foi adicionado à solução metálica para realizar o processo de impregnação. Durante a impregnação, a mistura foi agitada continuamente por 24 h para garantir que os nitratos se distribuíssem de maneira uniforme sobre a superfície do suporte.

Após a impregnação, o material foi transferido para a estufa onde foi seco a 110°C por 24 horas, com o objetivo de remover a umidade excessiva do material e iniciar o processo de desidratação dos sais metálicos. A secagem é uma etapa fundamental para garantir que o suporte não perca suas características estruturais além de reduzir a quantidade de água presente nas amostras, que poderia interferir nas etapas subsequentes de calcinação. Uma vez seco, o material foi transferido para a mufla, onde foi calcinado a uma temperatura de 550°C por 2h. A Figura13 exibe o fluxograma de cada etapa do processo de síntese dos catalisadores, desde a preparação das soluções metálicas até a calcinação final.

Figura 13- Fluxograma da preparação dos catalisadores.



Fonte: Autor (2025).

3.2.2 Caracterização do CaO

A caracterização do material foi conduzida por, Difractometria de Raio-X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Análise Textural, Isoterma de BET (BET) e Análise Termogravimétrica (TGA).

3.3 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

Esta etapa teve como objetivo o conhecimento das características essenciais dos catalisadores a serem preparados, e que serão relacionadas com os seus desempenhos nas reações químicas, possibilitando previsões de conversão, seletividade e estabilidade. Os métodos de caracterização utilizados foram selecionados com base na viabilidade de aplicação da técnica analítica para os sólidos em forma de pó.

3.3.1 Difração de raios X

A análise de Difração de Raios X (DRX) é uma técnica utilizada para caracterizar a estrutura cristalina dos materiais presentes em uma amostra. Consiste na incidência de raios X sobre a amostra, que interage com os elétrons dos átomos e provoca a difração dessa radiação. O resultado é um feixe de radiação difratada que, ao ser detectado, gera um padrão de reflexões. Esses padrões são analisados para fornecer informações sobre a estrutura e as fases cristalinas presentes na amostra, além de estimar o tamanho dos cristalitos. Ao se comparar o difratograma da amostra com o de um material padrão, disponível em bancos de dados, poderá ser feita a análise química e estrutural do material (SCHMAL, 2012).

As amostras dos catalisadores foram analisadas em um difratômetro Rigaku®, Smartlab-SE, tendo como fonte de radiação Cu K α 9 kW ($\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$). O ângulo de difração foi medido no intervalo de 5° a 80°, em uma velocidade de 2°/min e incrementos de 0,02°. As análises foram realizadas no Laboratório de Refino e Tecnologias Limpas – LabRefino-LATECLIM do Instituto de Pesquisa em Petróleo e Energia (i-LITPEG) – UFPE.

3.3.2 Microscopia eletrônica por varredura (MEV)

A técnica de microscopia eletrônica por varredura (MEV) tem como princípio de funcionamento a irradiação de um fino feixe de elétrons e assim a interação deste feixe com a superfície da amostra que fornece uma série de radiações que são emitidas tais como: elétrons secundários, elétrons retroespalhados, fótons, entre outros. O MEV utiliza os sinais de elétrons secundários e retroespalhados para fornecer a imagem estrutural do composto. Os elétrons secundários fornecem a topografia da superfície da amostra e são responsáveis pela alta resolução da imagem, já os elétrons retroespalhados fornecem a imagem característica de mudança de composição. As imagens de microscopia eletrônica de varredura foram obtidas por meio de um aparelho JEOL JSM-6610, operando numa voltagem de aceleração de 10 kV.

3.3.3 Análise textural

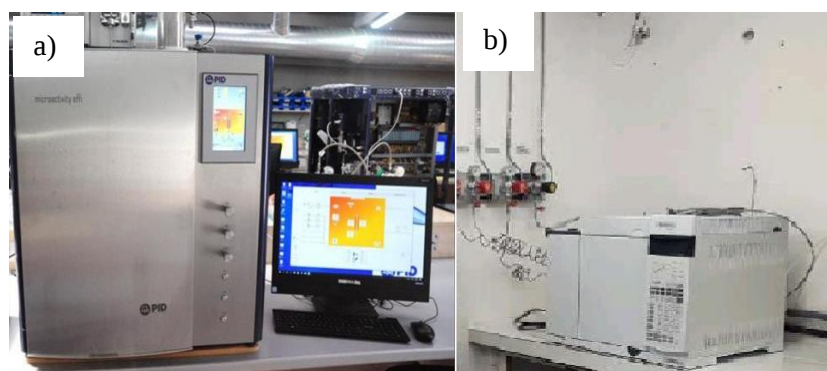
O fenômeno de adsorção é a base da medição das propriedades superficiais de materiais, como área superficial, volume e distribuição de poros (TEIXEIRA, COUTINHO; GOMES, 2001). O modelo de Brunauer, Emmet e Teller (BET) é a ferramenta mais utilizada para determinar o volume adsorvido pelo adsorbato e a área superficial.

As propriedades texturais foram determinadas através da fisissorção de N_2 . A análise foi realizada em um microporosímetro da marca Quantachrome modelo NOVA-2000. Os catalisadores foram pré-tratados a 300 °C, sob vácuo por 3 h, com o intuito de remover impurezas presentes nos poros. As isotermas a 77 K foram obtidas na faixa de pressão parcial (P/P_0) de 0,01 a 0,99. A área específica dos catalisadores foi determinada pelo método BET (Brunauer, Emmet e Teller). A distribuição do diâmetro de poros foi determinado pelo método BJH.

3.4 AVALIAÇÃO DAS REAÇÕES CATALÍTICAS

As avaliações catalíticas foram realizadas numa unidade reativa automatizada PID (*Process Integral Development*) MICROACTIVITY - effi da Eng&Tech, conectada a um cromatógrafo 7890A da Agilent, com detectores FID (*Flame Ionization Detector*) e TCD (*Thermal Conductivity Detector*), conforme as Figuras 14 e 15, respectivamente.

Figura 14- Unidade PID MICROACTIVITY – effi (a), conectada ao cromatógrafo (b).



Fonte: AUTOR (2024).

Figura 15- Vistas laterais, frontal e interna da unidade MICROACTIVITY-effi da Eng&Tech



Fonte: Autor (2024).

Os testes catalíticos da hidrogenação do CO₂ foram realizados em reator tubular de aço inoxidável SS316 (leito-fixo), com diâmetro interno do reator de 8,4 mm e comprimento total de 286,9 mm. A alimentação do reator em todos os testes foi realizada de forma constante a uma velocidade espacial de 0,5 h⁻¹ e uma razão de CO₂/H₂ de 1/3 diluído em N₂. Para a realização dos ensaios catalíticos, foi inicialmente pesada uma quantidade de 0,5 g do catalisador preparado, à qual se adicionou 1,0 g de carvão de silício (SiC). A adição do SiC teve como principal objetivo melhorar a distribuição térmica no reator, prevenindo pontos quentes e garantindo uma temperatura uniforme durante a reação, além de atuar como um diluente inerte, reduzindo o risco de aglomeração do catalisador (DE CARVALHO, 2018).

Antes de iniciar as reações de hidrogenação, o catalisador foi submetido a um processo de redução, essencial para a ativação dos sítios metálicos responsáveis pela atividade catalítica. A redução foi conduzida sob fluxo contínuo de H₂ a uma vazão de 60 mL/min, com temperatura controlada de 450° C durante um período de 3 h.

Após a etapa de redução, deu-se início à reação de hidrogenação do CO₂. A reação foi conduzida utilizando uma mistura gasosa de CO₂ e H₂ na proporção molar de 1/3. As condições reacionais foram ajustadas de forma a avaliar o desempenho catalítico em diferentes faixas de temperatura e pressão. Os testes foram conduzidos em temperaturas de 220°C, 240°C e 260°C, enquanto as pressões reacionais foram ajustadas para 20, 25 e 30 bar, permitindo a análise do comportamento do catalisador em variados cenários operacionais.

Para quantificar os produtos obtidos na reação, a conversão de CO₂ (Equação 5) foi determinada com base nas áreas dos picos identificados no cromatógrafo gasoso. A produção de CH₃OH e DME foi calculada a partir do consumo de CO₂, permitindo estimar a quantidade formada de cada produto. As seletividades (Equação 6) foram expressas em termos percentuais, levando em conta o total de produtos gerados. A seguir, estão detalhados os métodos e equações utilizados nos cálculos.

$$\% \text{ Conversão CO}_2 = \frac{(\text{CO}_2 \text{ alimentado} - \text{CO}_2 \text{ residual}) \times 100\%}{\text{CO}_2 \text{ alimentado}} \quad (5)$$

$$\% \text{ Seletividade X} = \frac{X}{\text{total dos produtos}} \quad (6)$$

% Sendo X = CH₃OH, DME ou CH₄.

Antes do início de cada reação, o reator e o cromatógrafo foram mantidos na temperatura e pressão a ser trabalhada por um período de 2 h. Esse tempo é essencial para garantir a estabilização térmica e a saturação do sistema, permitindo que todos os componentes atinjam o equilíbrio dinâmico necessário para a reação. A estabilização prévia minimiza variações iniciais nos resultados, assegurando que as análises subsequentes reflitam com precisão o desempenho catalítico, sem interferências decorrentes de flutuações térmicas ou desequilíbrios no fluxo dos reagentes.

As análises dos produtos resultantes da reação foram realizadas por cromatografia gasosa, utilizando uma coluna HP-Plot Q. Esta coluna, com fase estacionária polar, é especialmente eficaz na análise de gases e compostos voláteis, proporcionando boa seletividade para compostos polares. As condições cromatográficas empregadas para o monitoramento das reações foram a seguinte: temperatura de 40°C de 0 a 4 min e de 4 a 20 min uma taxa de aquecimento de 15°C/min até a temperatura de 220°C, tempo de corrida de 20 min.

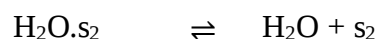
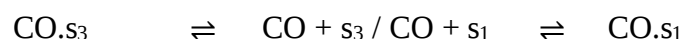
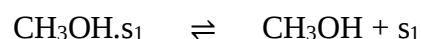
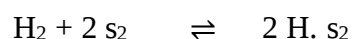
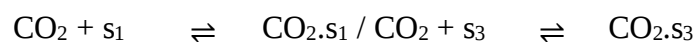
3.5 MODELAGEM CINÉTICA

O comportamento cinético de um processo é descrito pelas equações de balanço dos componentes presentes no meio reacional, incluindo as taxas de reações correspondentes. As taxas das reações catalíticas em superfícies sólidas, expressas por unidade de massa do catalisador, inseridas nas citadas equações de balanço, representam o termo fonte específico de cada componente (SALES, 2013).

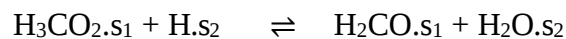
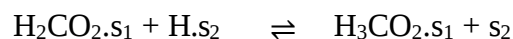
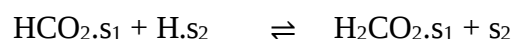
Na Tabela 6 estão apresentadas as principais etapas de adsorção, reação-dessorção que compõem a síntese direta do CH₃OH via CO e CO₂, compatíveis com os componentes presentes nos meios reacionais.

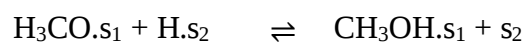
Tabela 6 - Etapas gerais de adsorção e reação-dessorção do processo de síntese direta para produção de CH₃OH a partir do monóxido e dióxido de carbono.

Espécie Adsorvida

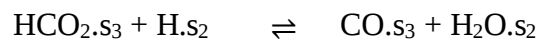
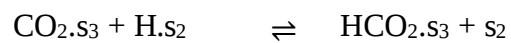


Síntese de MeOH por Hidrogenação do CO₂ (MeOH-CO₂)

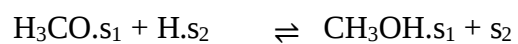
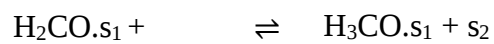
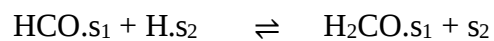
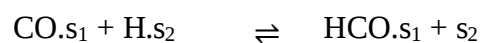




Reverse Water-Gas-Shift (RWGS)



Síntese de MeOH por Hidrogenação do CO (MeOH-CO)



Fonte: Autor (2025).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

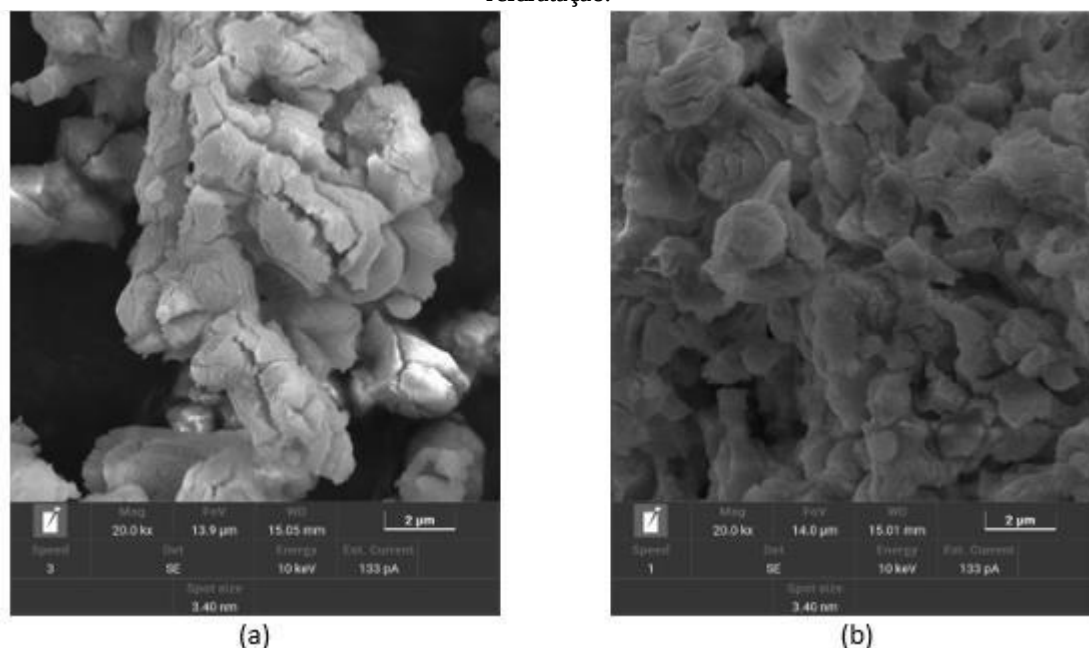
Nesta seção serão abordados os resultados das caracterizações dos materiais, como CaO e dos catalisadores de Cu-Zn/HZSM-5-CaO e Cu-Zn/Al₂O₃ realizadas em diferentes etapas do processo, bem como os resultados dos desempenhos catalíticos que estes materiais apresentaram para a reação de hidrogenação de CO₂.

4.1 CARACTERIZAÇÃO DO CaO

4.1.1 MEV

Como observado na Figura 16a, a estrutura do CaO após a calcinação a 800°C se mostra como um aglomerado sem forma específica e com alta rugosidade. Após o tratamento hidrotérmico, a estrutura passou a se mostrar como discos aglomerados, como mostrado na Figura 16b. A mudança da morfologia após o tratamento é um indicio da decomposição de Ca(OH)₂ formada na etapa de rehidratação, aumentando a porosidade. Além disso, pode ser visto uma maior homogeneização das propriedades texturais. Resultados semelhantes foram observados por Erchamo et al. (2021) e Tamjidi e Esmaeili (2019).

Figura 16 - Imagens MEV de CaO derivado de casca de ovo (a) antes e (b) depois do tratamento de reidratação.

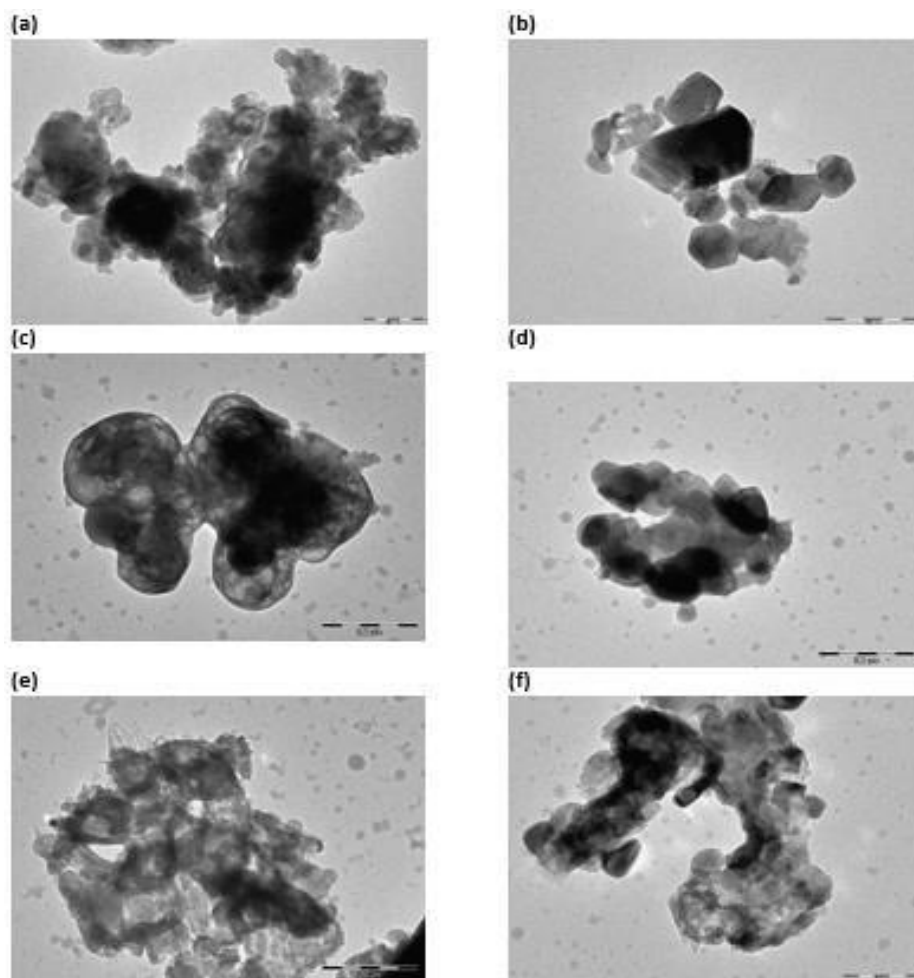


Fonte: Autor (2024).

4.1.2 TEM do CaO da casca de ovo

A Figura 17 mostra o efeito das etapas de reidratação na morfologia do CaO, observadas a partir das micrografias de TEM.

Figura 17- Imagem TEM para CaO (a) calcinado a 900°C, e após reidratação e recalcinado a 800°C (b)1x, (c)2x, (d)3x, (e)4x e (f) 5x



Fonte: Autor (2024).

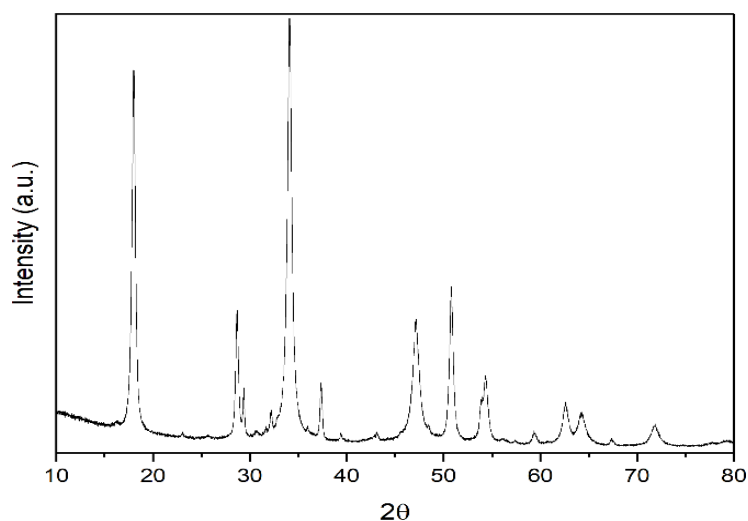
Observa-se que, com as sucessivas etapas de hidratação, ocorre a formação de vazios na estrutura do CaO, acompanhada de um aumento gradual no tamanho dos poros. A cada ciclo de hidratação, a solução aquosa se torna mais alcalina, o que suporta a hipótese de que as partículas de CaO se desprendem e formam hidróxido de cálcio (Ca(OH)_2). Após a calcinação subsequente a cada etapa de hidratação, os poros são remodelados. Assim, com a repetição dos ciclos de hidratação e calcinação, novos poros são formados até que se atinja um ponto em que

o pH da solução de hidratação não apresente mais variações, indicando que as partículas de CaO cessaram seu desprendimento da estrutura. Além disso, as extremidades das partículas tornaram-se mais esféricas (Figuras 17c e 17d), mas, a partir da quarta hidratação (Figura 19e), as extremidades recuperaram a irregularidade observada na amostra não hidratada. Esse processo pode resultar em um aumento da área superficial específica das partículas com o aumento do número de etapas de hidratação.

4.1.3 DRX do CaO

A Figura 18 mostra o padrão de difração do CaO preparado a partir calcinação à 800 °C da casca de ovo.

Figura 18- Padrão de DRX do CaO preparado por calcinação a 800°C.



Fonte: Autor (2024).

O resultado mostra picos intensos em 18,9°, 28,9°, 34,0°, 47,2° e 50,7°, sendo o pico máximo em 34,0°, o que mostra a estrutura cristalográfica de CaO Tamjidi e Esmaeili (2019). Os demais picos destacados são característicos do CaO e pode ser atribuído à cristalinidade das partículas, estando de acordo com resultados similares já reportados na literatura (ERCHAMO et al., 2021; TAMJIDI e ESMAEILI, 2019; AYODEJI et al., 2018).

O tamanho o cristalito médio foi obtido utilizando os dados da análise de DRX e a equação de Debye-Scherrer:

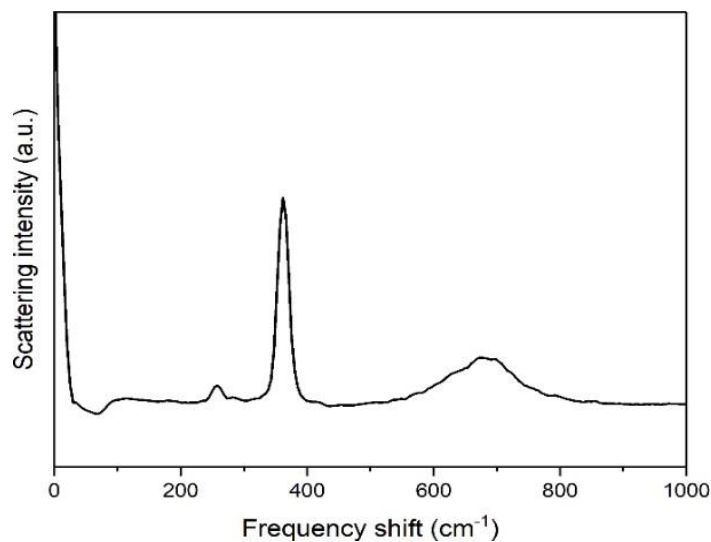
$$D_f = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (7)$$

Sendo D o tamanho médio do cristalito na mesma unidade de λ (Å ou nm), λ é o comprimento de onda da radiação de raios-x 0,154 nm, K o fator de forma (assumido como 0,90), β é a largura à meia altura (AYODEJI et al., 2018). o tamanho médio dos cristais de CaO foi de 15 nm, confirmando a característica nanométrica do material do suporte.

4.1.4 Espectro Raman do CaO

O espectro de Raman do CaO é mostrado na Figura 19. A banda em 361 cm^{-1} pode ser atribuída à vibração de Ca-O e, como esperado, trata-se da banda de maior intensidade do espectro. Já a banda suave na região entre 600 e 800 cm^{-1} pode ser atribuída a vibrações de alongamento das ligações Si-O, uma vez que SiO_2 pode ser encontrado em casca de ovo, mesmo que em menor porcentagem (AYODEJI et al., 2018; TSUNAWAKI, 1981).

Figura 19 - Espectros Raman de CaO.

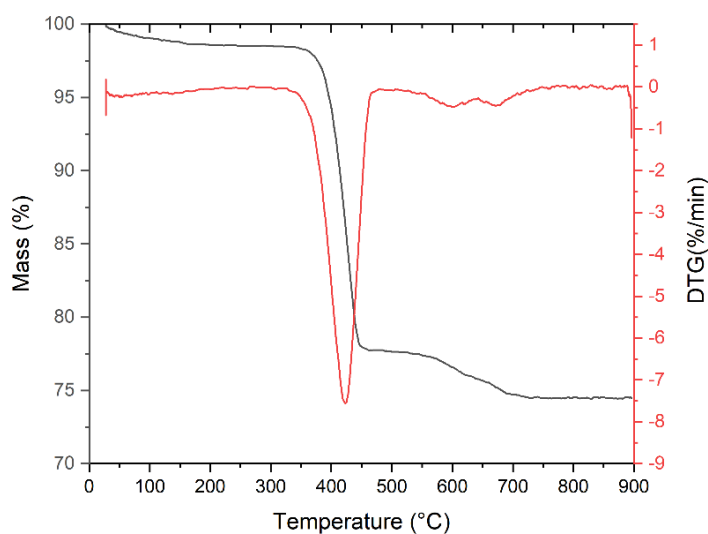


Fonte: Autor (2024).

4.1.5 TGA do CaO

O termograma do CaO está exibido na Figura 20, mostrando a decomposição térmica em dois estágios.

Figura 20 - Curvas termogravimétrica (TG) e termogravimétrica derivada (DTG) do CaO.



Fonte: Autor (2024).

A primeira perda de massa ocorre em aproximadamente 100 °C, que pode ser atribuído à perda de moléculas de água na superfície do material. O segundo estágio, que se iniciou em aproximadamente 400°C pode ser atribuído à descarbonatação do material. O pico do DTG na mesma temperatura e de maior intensidade corrobora essa hipótese. Esses estágios corresponderam a um total de 25% em perda de massa, mostrando a estabilidade térmica do CaO produzido.

4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

4.2.1 Difração de raios X (DRX)

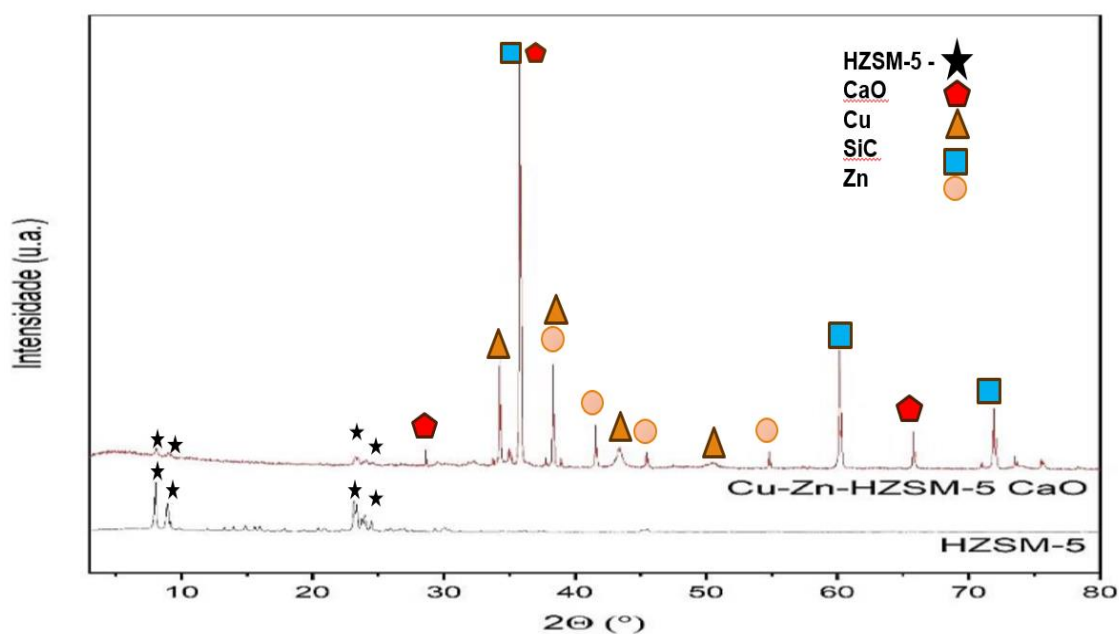
A técnica de difração de raios X (DRX) foi empregada para caracterizar a estrutura cristalina dos catalisadores Cu-Zn suportados em γ -Al₂O₃ e HZSM-5 impregnada com CaO. A análise permitiu identificar as fases presentes, avaliar a dispersão dos metais e verificar possíveis interações entre os componentes após o processo de impregnação e calcinação. A Figura 20 e Figura 21 exibem os dois tipos de catalisadores com os seus respectivos suportes.

De acordo com a Figura 20 foram observados os picos em 7,9° - 8,1° (2 θ) e na região de 23,0° - 25,1° (2 θ). A presença de multipletos nessa faixa, correspondendo à reflexão dos planos cristalinos da zeólita, indica uma boa cristalinidade do material. Adicionalmente, um pico menos intenso foi detectado em 29,5° - 30,0° (2 θ), reforçando a integridade da estrutura da zeólita antes e após o processo de incorporação dos metais. Na análise do catalisador Cu-Zn/HZSM-5-CaO, novos picos surgiram no difratograma, indicando a presença das fases ativas. A presença de cobre metálico (Cu⁰) foi confirmada pelos picos em 43,3° (2 θ) e 50,4° (2 θ). Um pico notavelmente alto e estreito foi observado próximo a 35,5° (2 θ). Esse comportamento pode indicar a presença de uma fase altamente cristalina, como o CuO, que apresenta um pico característico nessa região. A intensidade elevada sugere uma quantidade significativa de CuO, enquanto a largura do pico indica que as partículas são de tamanho relativamente grande ou bem ordenadas. É possível que esse pico resulte da sobreposição de reflexões de diferentes fases, como CuO e ZnO, que apresentam picos próximos. Essa sobreposição pode dificultar a separação precisa dos picos, mas também sugere uma interação ou sinergia entre os materiais.

Adicionalmente, a presença de SiC no sistema catalítico após a reação também pode ter contribuído para a intensidade elevada do pico em 35,5°. De acordo com Estolano (2023), o SiC é conhecido por apresentar picos intensos e estreitos nessa região, devido à sua alta cristalinidade, assim, a combinação de picos de CuO e do SiC pode resultar em um sinal amplificado, explicando a altura incomum observada no difratograma.

A comparação entre os difratogramas revelou que, após a impregnação dos metais (Cu e Zn) e do promotor (CaO), os picos característicos da zeólita HZSM-5 mantiveram-se visíveis, embora com leve redução na intensidade. Esse comportamento indica que a estrutura cristalina da zeólita foi preservada, sugerindo uma boa dispersão dos metais na superfície.

Figura 21 - DRX do catalisador Cu-Zn-HZSM-5-CaO e HZSM-5.



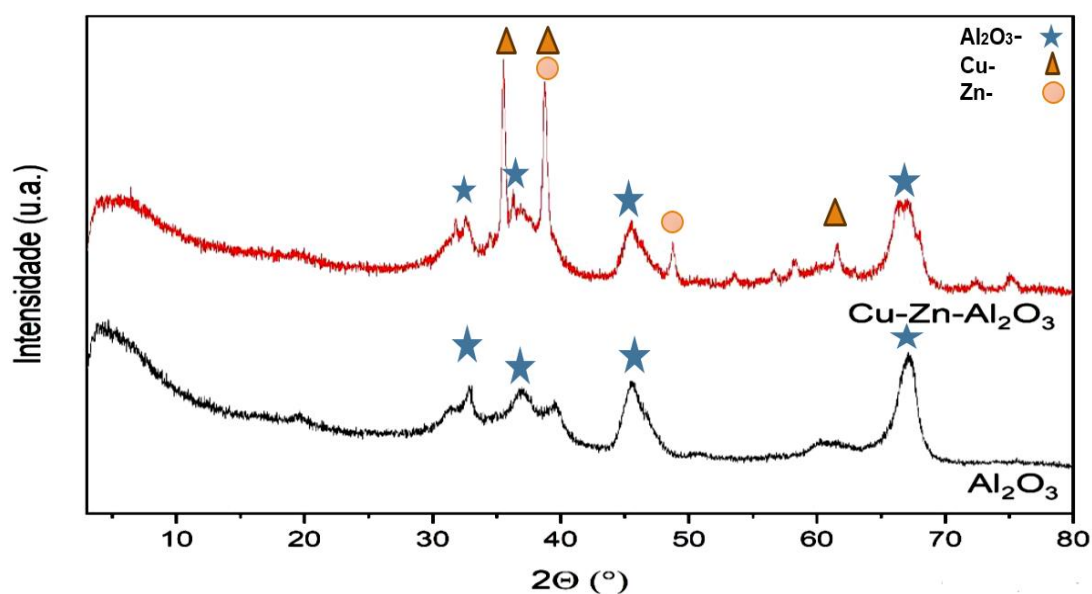
Fonte: Autor (2024).

Com relação a Figura 21, a γ - Al_2O_3 exibiu picos largos e pouco intensos, tipicamente localizados nas regiões de 45,7° e 66,8° (2θ), o que é característico de materiais amorfos ou semicristalinos como indicado na literatura por VALENTINI (2003).

O difratograma do catalisador Cu-Zn/ Al_2O_3 revelou picos característicos que confirmam a presença de óxidos metálicos e da fase do suporte. Os picos de CuO foram identificados em 35,5° (2θ) e 38,7° (2θ). A fase de ZnO apresentou picos de baixa intensidade em 39,7° e 49,2° (2θ), indicando uma distribuição cristalina uniforme.

A ausência de picos adicionais após a reação sugere que o catalisador manteve sua estrutura estável. A homogeneidade dos picos indica que não houve formação de fases indesejadas, reforçando a estabilidade térmica do catalisador.

Figura 22 - DRX do catalisador Cu-Zn-Al₂O₃ e Al₂O₃.

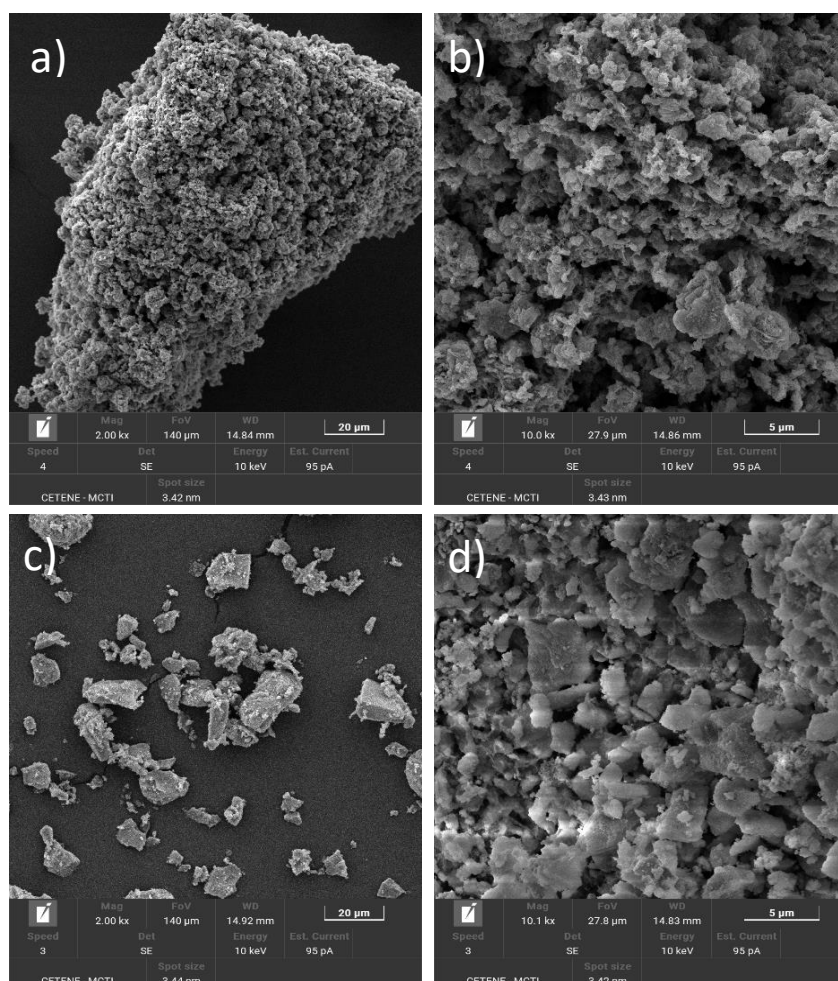


Fonte: Autor (2024).

4.2.2 MEV

A morfologia dos catalisadores sintetizados foi analisada por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), conforme ilustrado na Figura 23. As imagens 23a) e 23b) correspondem ao catalisador A (Cu-Zn/HZSM-5-CaO), enquanto as imagens 23c) e 23d) correspondem ao catalisador B (Cu-Zn/Al₂O₃).

Figura 23 - Imagens MEV do catalisador Cu-Zn/Hzsm-5-CaO 2x (a) e 10x (b) e catalisador de Cu-Zn/Al₂O₃ 2x (c) e 10x (d).



Fonte: Autor (2025).

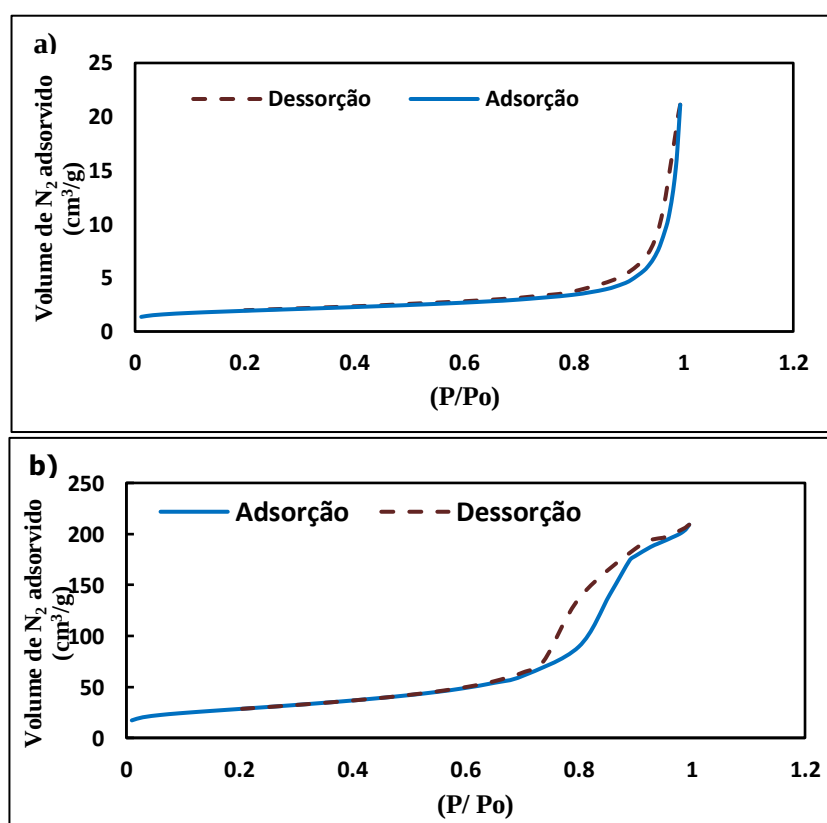
Na Figura 23a, observa-se que o catalisador Cu-Zn/HZSM-5-CaO apresenta aglomerados de partículas com formato irregular, evidenciando uma morfologia altamente porosa, o que pode favorecer a difusão dos reagentes e a acessibilidade aos sítios ativos. A ampliação na Figura 23b revela uma textura rugosa e um pouco arredondada, característica da CaO que está recobrindo praticamente toda a superfície da zeólitas (TOLEDO ARANA et al., 2019). Observa-se também partículas menores aderidas à superfície, possivelmente resultantes da impregnação do Cu e Zn (GUO et al., 2024).

Já nas Figuras 23c e 23d, referentes ao catalisador Cu-Zn/Al₂O₃, nota-se uma morfologia distinta, com agregados cristalinos e partículas menores e menos aglomeradas. A Figura (c) exibe uma distribuição de partículas mais dispersa, sugerindo uma maior área superficial. A Figura (d), em maior ampliação, revela uma textura menos porosa do que o catalisador baseado em zeólita. Essa diferença pode influenciar a dispersão dos metais ativos e a interação entre os componentes do catalisador (DE CARVALHO, 2018).

4.2.3 Análise Textural

Os catalisadores avaliados exibiram isotermas de fissorção do tipo IV, típicas de materiais mesoporosos, que possuem poros com diâmetros na faixa de 20 a 500 Å (2 a 50 nm). A análise revelou que o catalisador A (5Cu-15Zn/HZSM-5-CaO) apresentou um diâmetro médio de poros de 169,8 Å, enquanto o catalisador B (5Cu-5Zn/Al₂O₃) exibiu um valor menor, de 125,45Å. A Figura 18(a) exibe a isoterma de adsorção e dessorção do catalisador A, enquanto a Figura 18(b) apresenta a isoterma correspondente ao catalisador B, ambos mantendo o mesmo comportamento característico de materiais mesoporosos.

Figura 18- Isoterma de fissorção do tipo IV referente ao catalisador a) 15Cu-5Zn/HZSM-5-CaO e b) 5Cu-5Zn/Al₂O₃.



Fonte: Autor (2025).

As Tabelas 7 e 8 apresenta os valores de área superficial, volume e tamanho médio de poros dos catalisadores sintetizados.

Tabela 7 - Área superficial, volume e tamanho de poros do catalisador A.

Catalisador A (5Cu-15Zn/HZSM-5-CaO)		
Área Superficial BET (m ² /g)	Volume do poro (cm ³ /g)	tamanho do poro (Å)
6,7347	0.028590	169,8

Fonte: Autor (2025).

Tabela 8 - Área superficial, volume e tamanho de poros do catalisador B.

Catalisador B (5Cu-15Zn/Al₂O₃)		
Área Superficial BET (m ² /g)	Volume do poro (cm ³ /g)	tamanho do poro (Å)
101,52	0.3184	125,45

Fonte: Autor (2025).

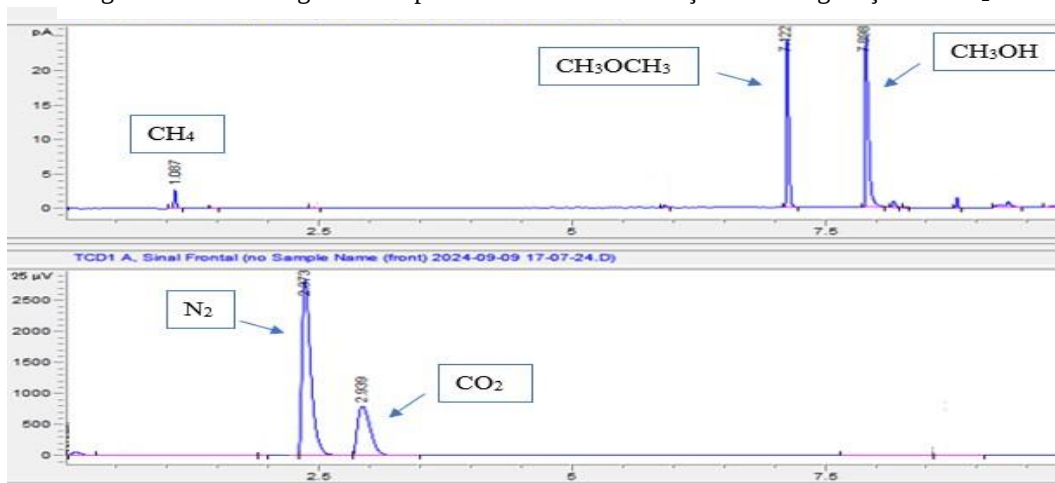
Observa-se que o catalisador B (5Cu-5Zn/Al₂O₃) possui uma área superficial significativamente maior (101,52 m²/g) em comparação ao catalisador A (5Cu-15Zn/HZSM-5-CaO), que apresentou um valor de 6,73 m²/g. Além disso, o volume de poros do catalisador B (0,3184 cm³/g) também é superior ao do catalisador A (0,02859 cm³/g). Por outro lado, o tamanho médio de poros do catalisador A (169,8 Å) é maior do que o do catalisador B (125,45 Å), indicando uma diferença na estrutura porosa dos materiais. Essa variação pode estar relacionada às características dos suportes, principalmente com a inserção do CaO no catalisador, influenciando diretamente as propriedades texturais dos catalisadores finais (JIMÉNEZ-GÓMEZ, 2022).

4.3 TESTES CATALÍTICOS

Antes do início da análise cromatográfica, o reator foi mantido em condições reacionais por um período de 2 horas, permitindo que o sistema atingisse o estado estacionário. Durante esse tempo, a reação ocorria continuamente, assegurando a estabilização térmica e a saturação dos catalisadores, bem como o equilíbrio dinâmico entre os reagentes e produtos. Somente após esse período de estabilização, a primeira injeção foi realizada no cromatógrafo gasoso (GC). Essa etapa foi fundamental para minimizar variações transitórias e garantir que as análises subsequentes refletissem o desempenho catalítico em regime estável, sem interferências de flutuações iniciais de temperatura ou fluxo dos reagentes. Durante todo o tempo de reação, o sistema foi monitorado por cromatografia gasosa, permitindo o acompanhamento em tempo real dos produtos formados.

A Figura 24 apresenta o cromatograma correspondente à reação de hidrogenação de CO_2 , evidenciando o perfil dos produtos formados sob as condições catalíticas e operacionais adotadas.

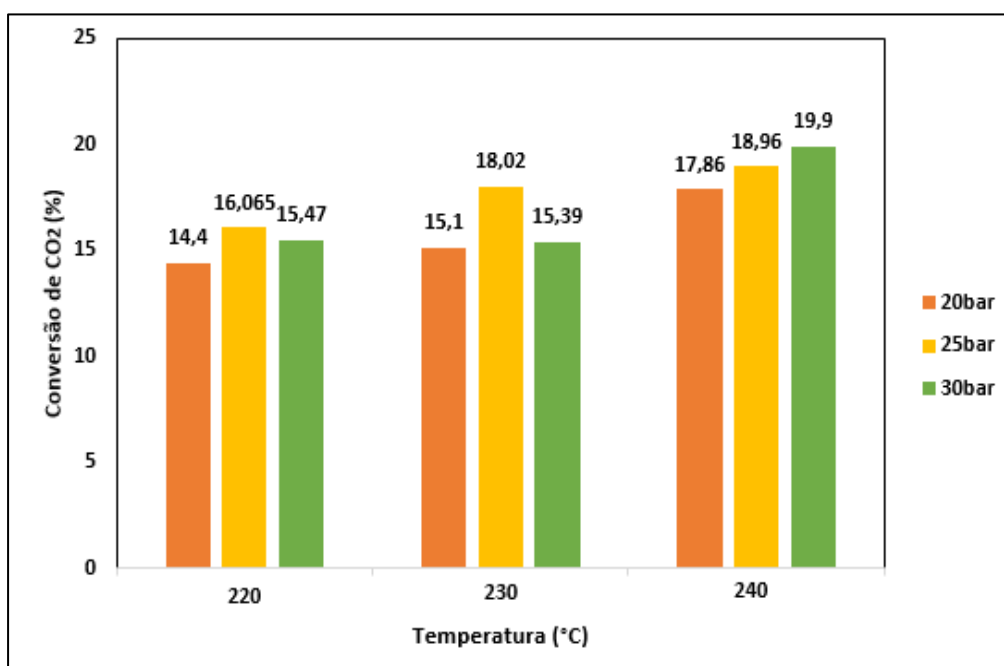
Figura 24 - Cromatograma dos produtos formados da reação de hidrogenação de CO_2 .



Fonte: Autor (2024).

A Figura 25 apresenta os resultados de conversão de CO₂ para o catalisador A (Cu-Zn/HZSM-5-CaO). Os dados revelam um aumento na conversão com a elevação da pressão, em concordância com as previsões termodinâmicas para a reação de hidrogenação de CO₂. Além disso o catalisador demonstrou maior atividade com o incremento da temperatura, alcançando seu desempenho máximo a 240°C e 30 bar. Resultados semelhantes foram descritos por De Carvalho (2018). O autor reportou que catalisadores bifuncionais contendo cobre, zinco em suportes ácidos, exibiram aumento na conversão com a elevação da temperatura e pressão tanto para produção de CH₃OH como para DME, atingindo seu máximo em torno de 290°C e 50 bar.

Figura 25 - Efeito da temperatura e pressão na conversão de CO₂ Com o catalisador A.



Fonte: Autor (2024).

Na Figura 25, observou-se que ao se manter a pressão constante e variar a temperatura, a conversão de CO_2 tende a aumentar. Esse comportamento é consistente com o esperado termodinamicamente para reações de hidrogenação, onde o aumento da temperatura facilita a reação, favorecendo a formação de produtos desejados.

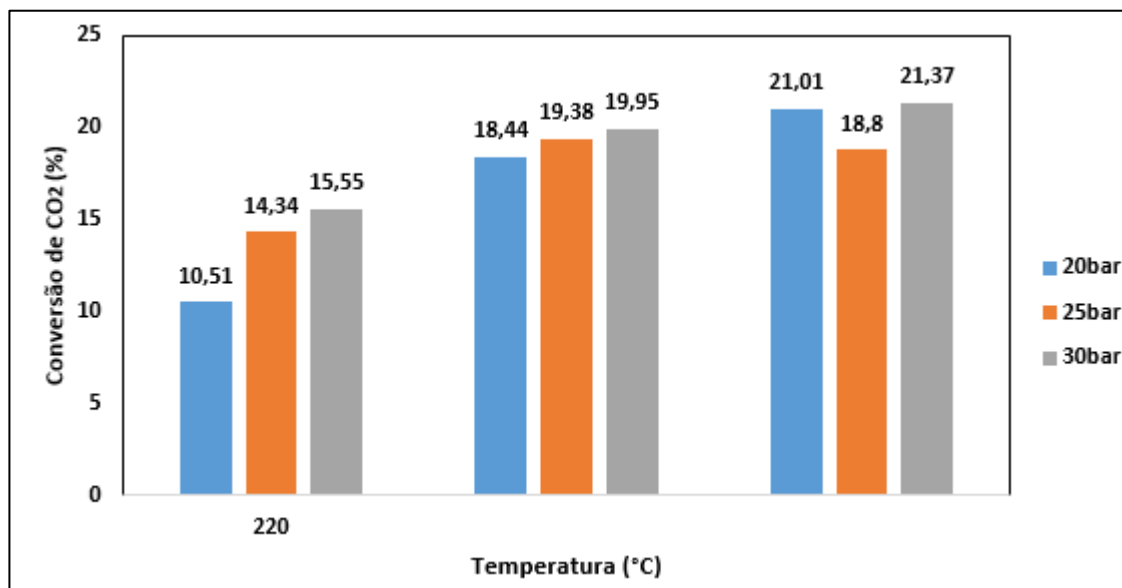
De maneira similar, ao se manter a temperatura constante e variar a pressão, observou-se um aumento na conversão do CO_2 . Para a temperatura de 220°C , a conversão aumenta de 14,4% a 20 bar para 18,96% a 30 bar.

Esses resultados reforçam a importância de controlar as condições de temperatura e pressão para otimizar a conversão de CO_2 , alinhando-se com os princípios que preveem que altas temperaturas e pressões favorecem a hidrogenação de CO_2 .

A Figura 26 exibe o gráfico da conversão do CO_2 com o catalisador B de $\text{Cu-Zn/Al}_2\text{O}_3$. De maneira geral, é possível observar que tanto a temperatura quanto a pressão influenciam positivamente na conversão do CO_2 . Entretanto, comparando-se as conversões de ambos, tem-se que o catalisador B apresentou conversões ligeiramente superiores sob a maioria das condições experimentais.

Em relação à viabilidade econômica, o catalisador A pode ser mais vantajoso em termos de custo-benefício, apesar de sua conversão ser um pouco menor. O catalisador A pode ser mais vantajoso economicamente, especialmente em larga escala, enquanto o catalisador B oferece maior eficiência de conversão, o que pode ser desejável em cenários onde a maximização da produção de CH_3OH ou DME é a principal prioridade.

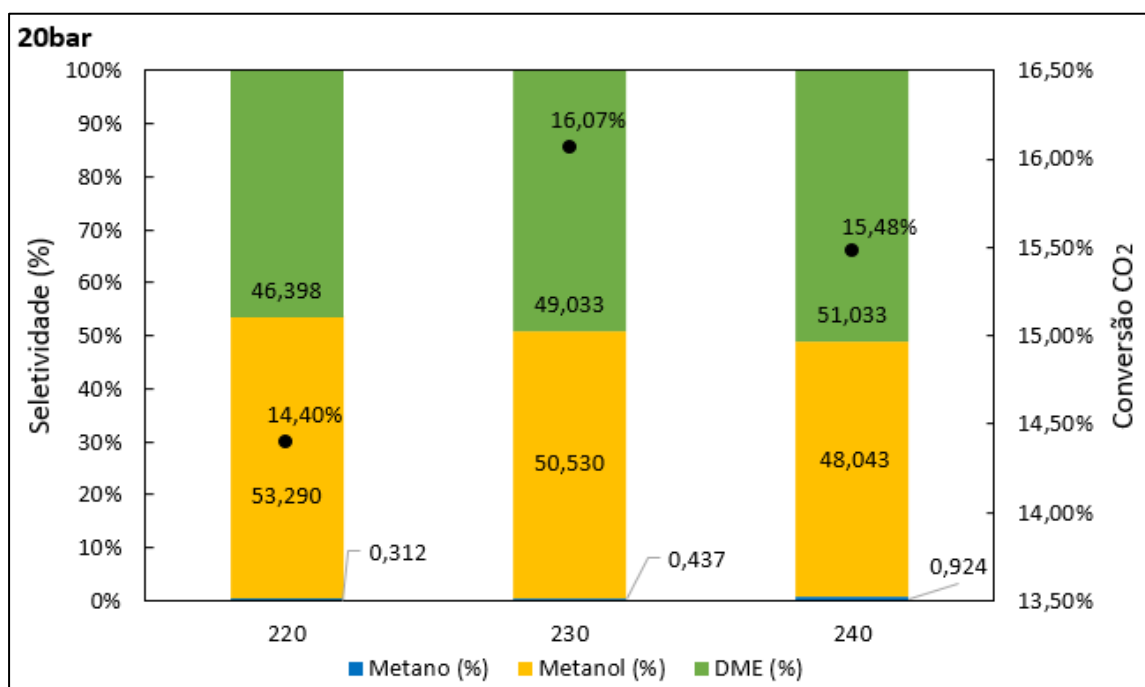
Figura 26 - Efeito da temperatura e pressão na conversão de CO₂ Com o catalisador B.



Fonte: Autor (2024).

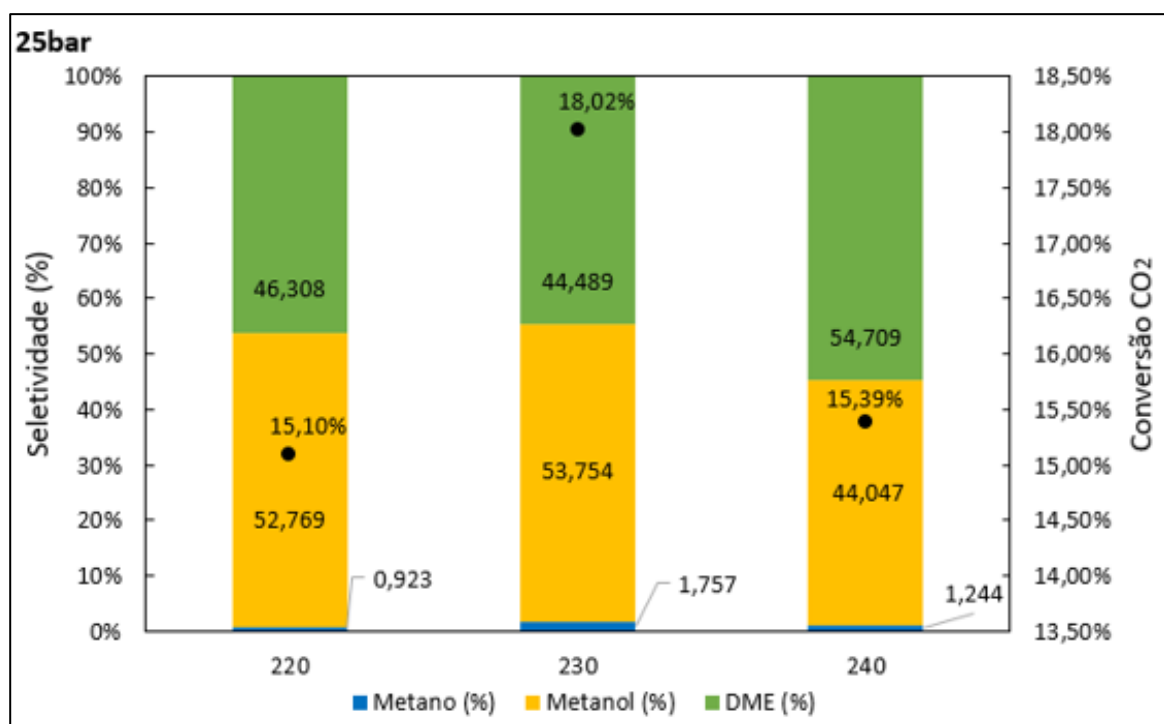
As Figuras 27, 28 e 29 apresentam a comparação do efeito da temperatura para cada valor de pressão estudado. Por sua vez, as Figuras 30, 31 e 32 mostram o efeito das diferentes pressões em cada temperatura estabelecida, todas referentes ao catalisador A.

Figura 27 - Efeito da temperatura com pressão de 20bar sobre a seletividade dos produtos.



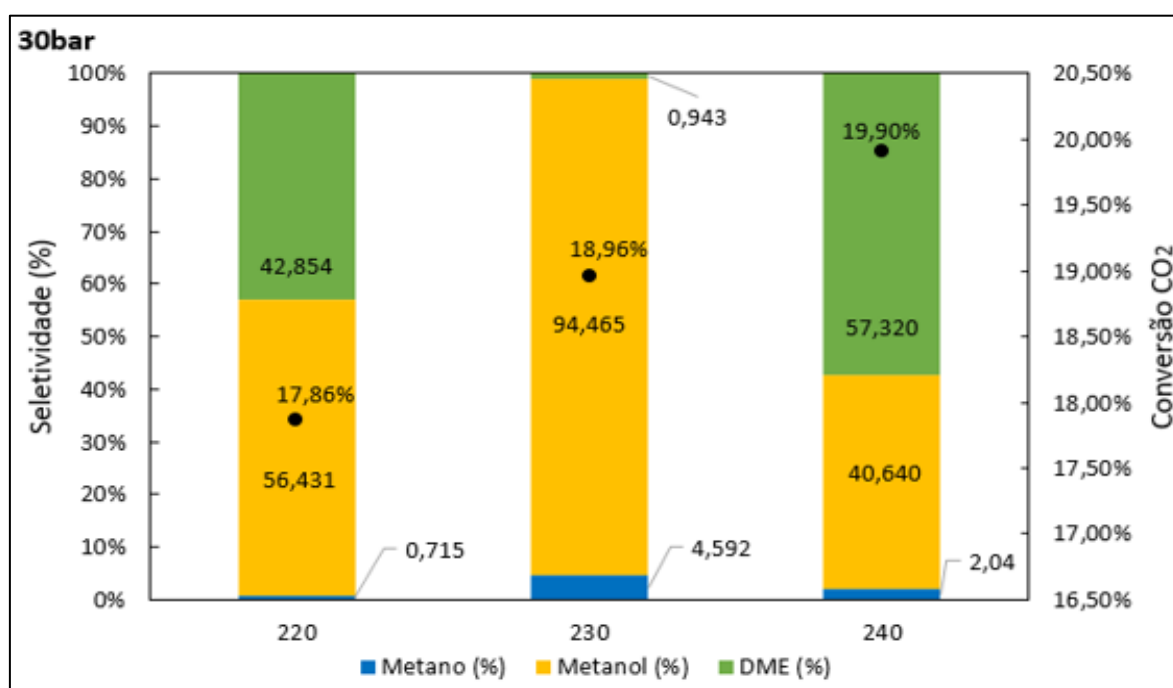
Fonte: Autor (2024).

Figura 28 - Efeito da temperatura com prersão de 25bar sobre a seletividade dos produtos.



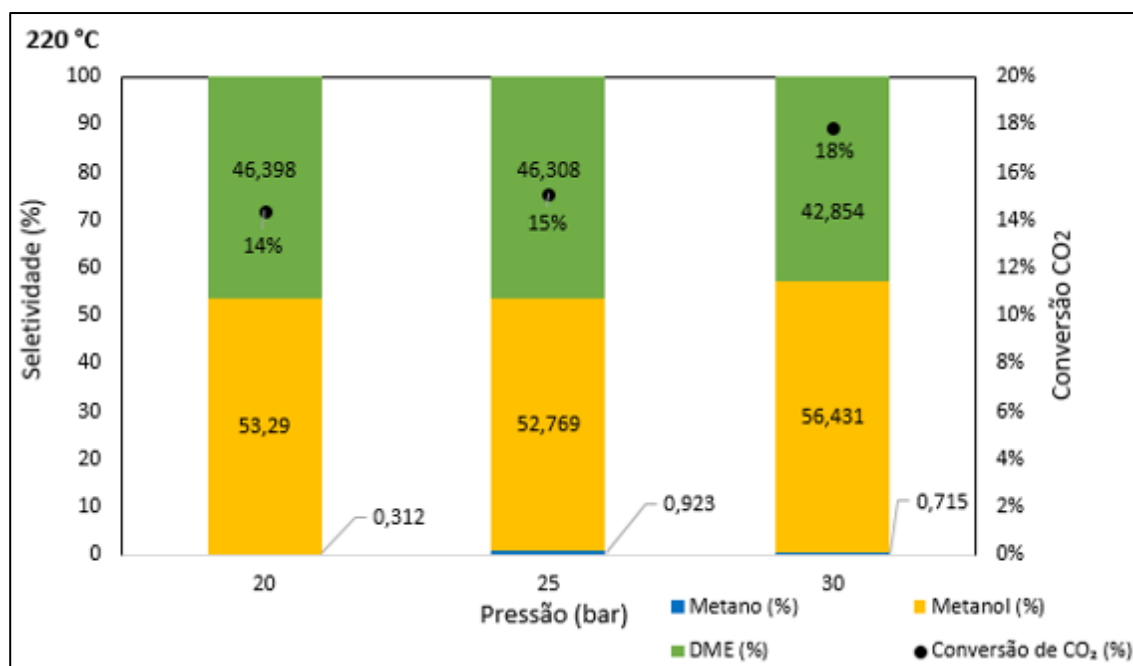
Fonte: Autor (2024).

Figura 29 - Efeito da temperatura com prersão de 30bar sobre a seletividade dos produtos.



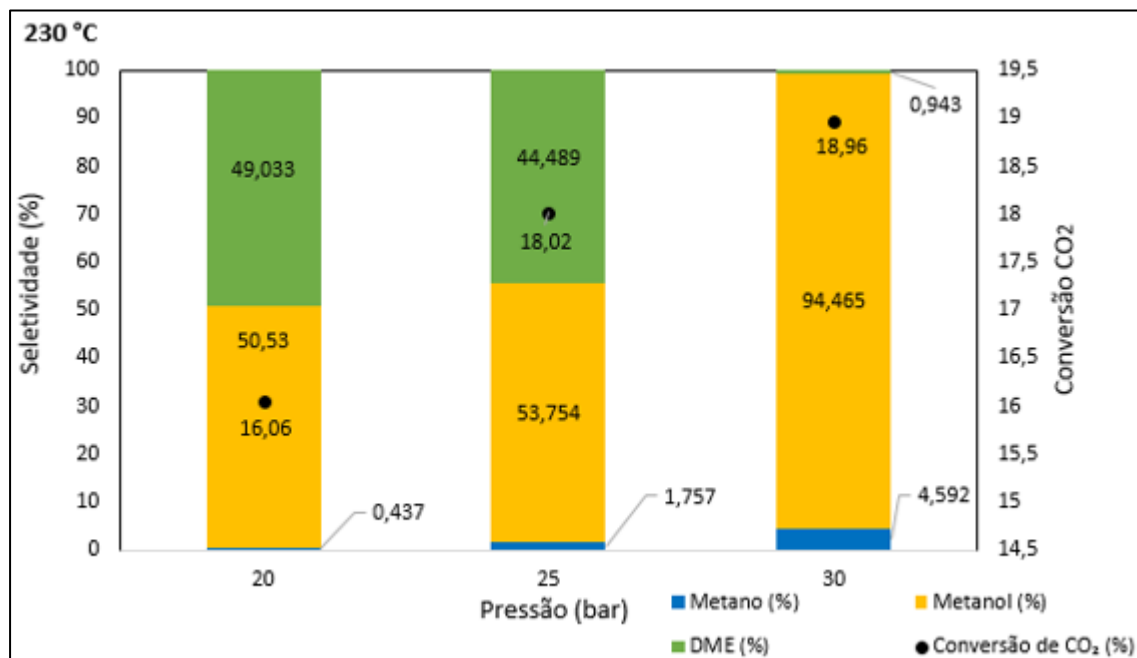
Fonte: Autor (2024).

Figura 30 - Efeito da pressão com temperatura 220°C sobre a seletividade dos produtos.



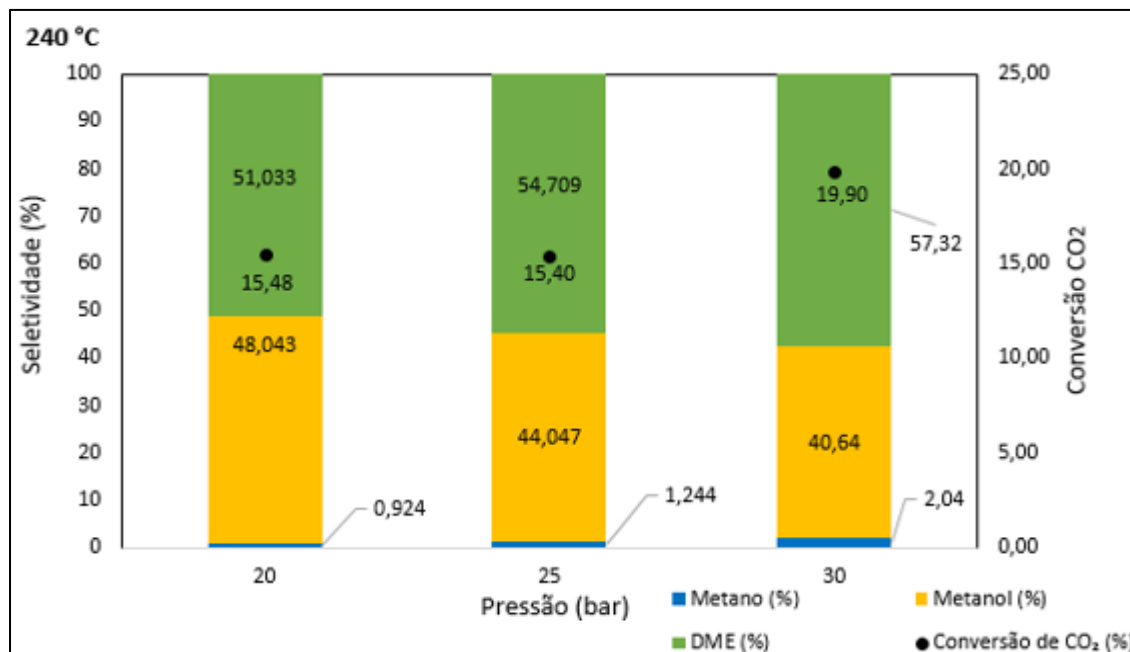
Fonte: Autor (2024).

Figura 31 - Efeito da pressão com temperatura 230°C sobre a seletividade dos produtos.



Fonte: Autor (2024).

Figura 32 - Efeito da pressão com temperatura 240°C sobre a seletividade dos produtos.



Fonte: Autor (2024).

Através dos gráficos de seletividade, observa-se uma tendência geral de aumento na seletividade para DME com o aumento da temperatura, principalmente a partir de 240°C. A seletividade para CH₃OH, por outro lado, apresenta uma leve diminuição, indicando que a desidratação do CH₃OH em DME se torna mais favorecida em temperaturas mais elevadas.

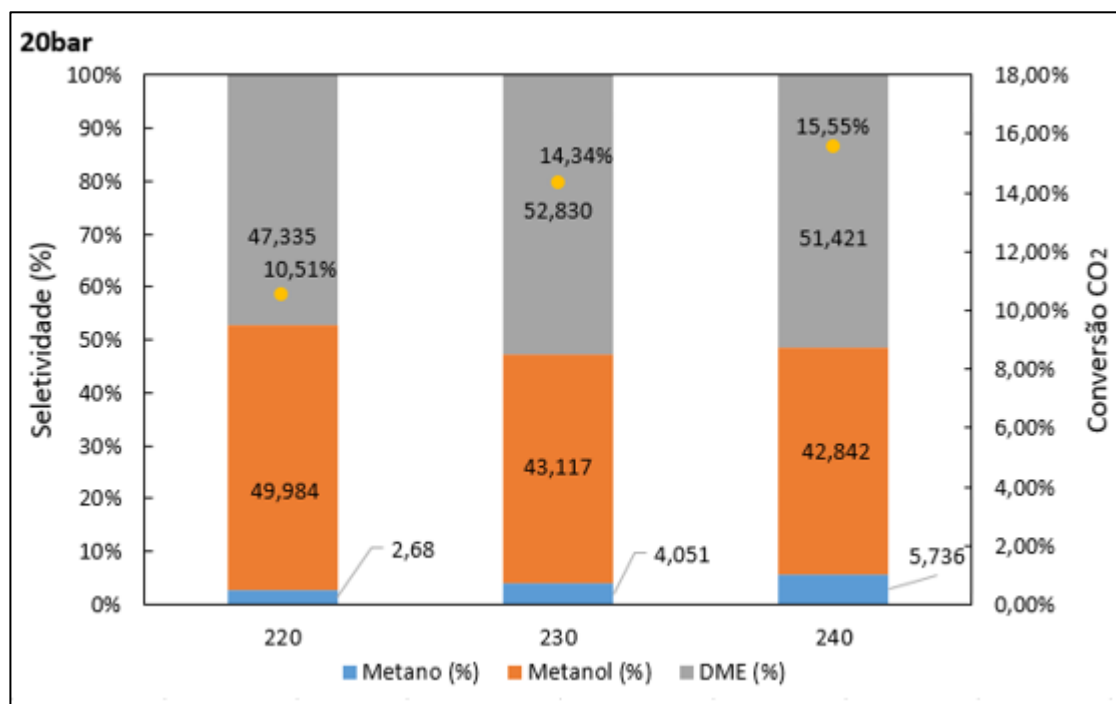
Há uma queda acentuada na seletividade para DME observada em 230°C e 30 bar (0,943%) o que pode ser atribuída a diversos fatores relacionados à dinâmica do catalisador e às interações do suporte. Um dos principais fatores que podem influenciar essa diminuição é o papel do óxido de cálcio (CaO) presente no suporte do catalisador Cu-Zn/HZSM-5-CaO. O CaO, por suas propriedades básicas, tende a adsorver CO₂, facilitando a hidrogenação do CO₂ para CH₃OH. No entanto, sob condições de alta pressão, o CaO pode interagir com o CH₃OH formado, impedindo sua desidratação para DME. Essa interação pode ocorrer devido à capacidade do CaO de neutralizar os centros ácidos da zeólita HZSM-5, que são essenciais para catalisar a desidratação do CH₃OH em DME.

Outro fator que pode explicar essa queda na produção de DME é a possibilidade de desativação parcial do catalisador. Em temperaturas elevadas e pressões mais altas, ocorre maior sinterização das partículas de cobre e zinco, resultando na perda de superfície ativa e na diminuição da eficiência catalítica. Além disso, o acúmulo de carbonatos sobre o suporte pode bloquear os poros da zeólita, reduzindo a atividade dos centros ácidos necessários para a desidratação do CH₃OH.

As Figuras 33, 34 e 35 apresentam a comparação do efeito da temperatura para cada valor de pressão estudado. Por sua vez, as Figuras 36, 37 e 38 mostram o efeito das diferentes

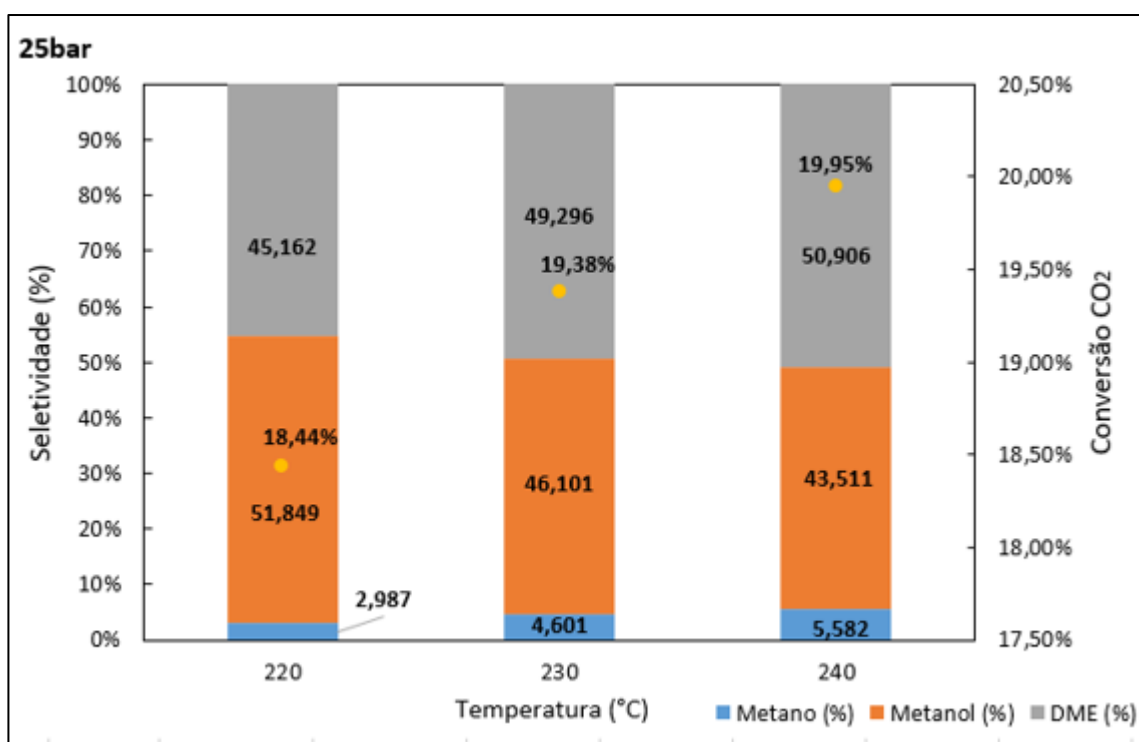
pressões em cada temperatura estabelecida, todas referentes ao catalisador B.

Figura 33 - Efeito da temperatura com prerssão de 20bar sobre a seletividade dos produtos.



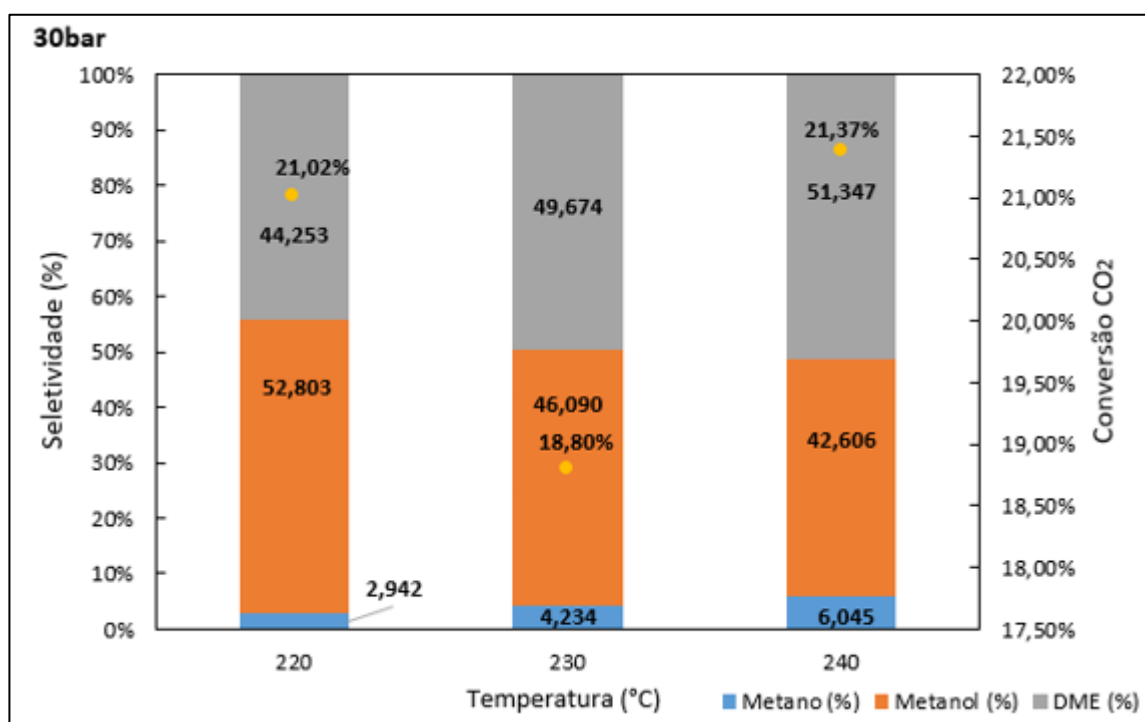
Fonte: Autor (2024).

Figura 34 - Efeito da temperatura com prerssão de 25bar sobre a seletividade dos produtos.



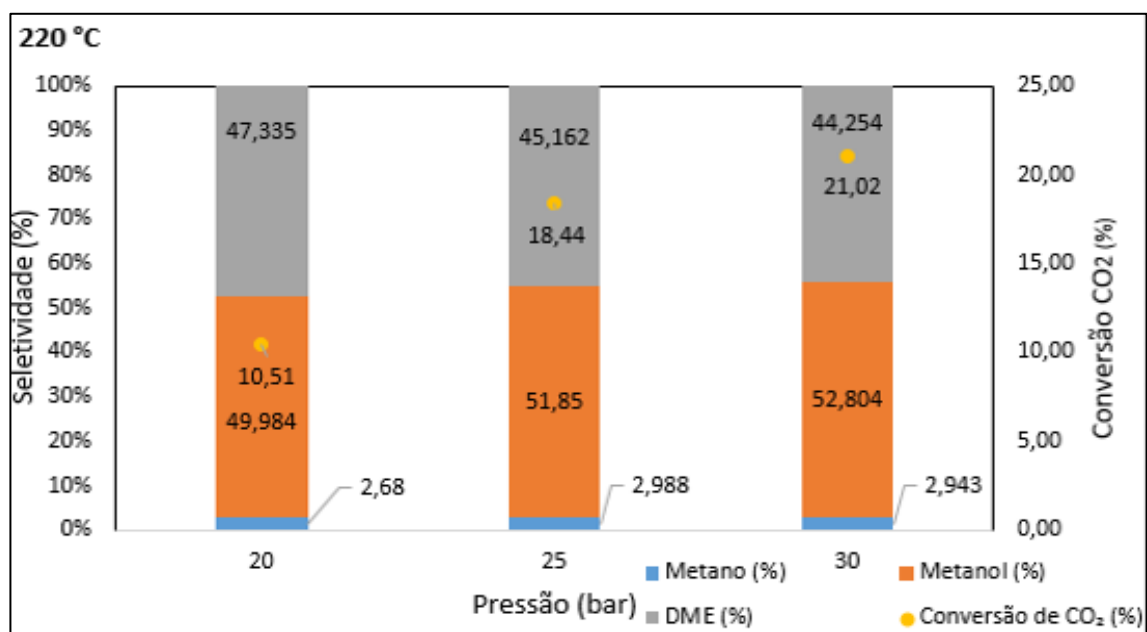
Fonte: Autor (2024).

Figura 35 - Efeito da temperatura com prerssão de 30bar sobre a seletividade dos produtos.



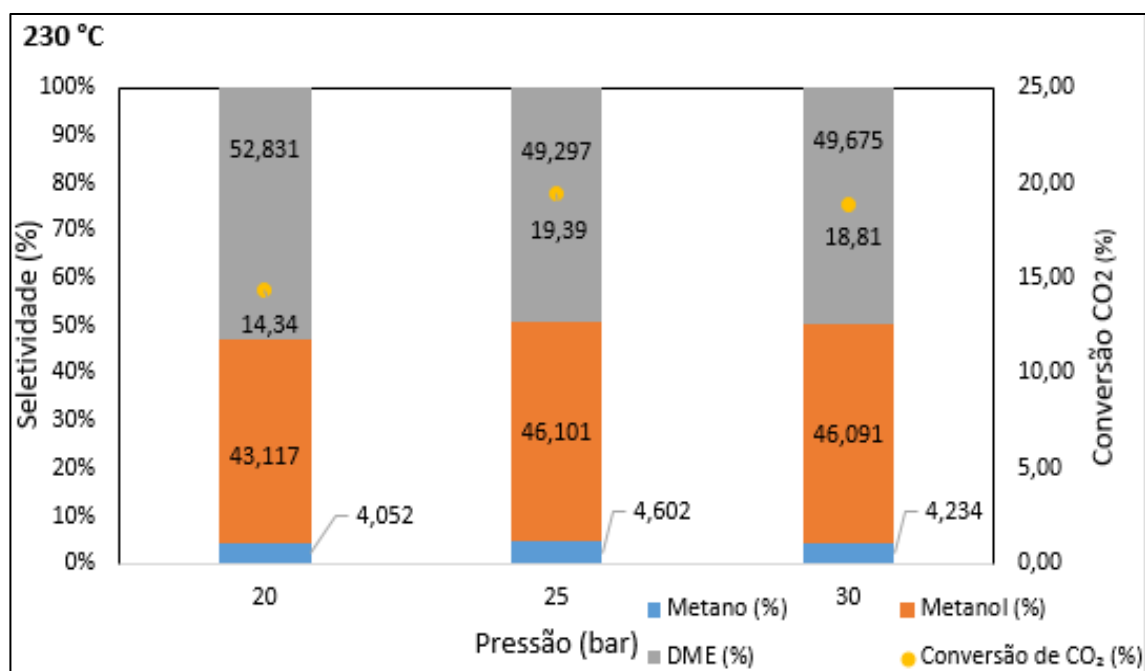
Fonte: Autor (2024).

Figura 36 - Efeito da pressão com temperatura 220°C sobre a seletividade dos produtos.



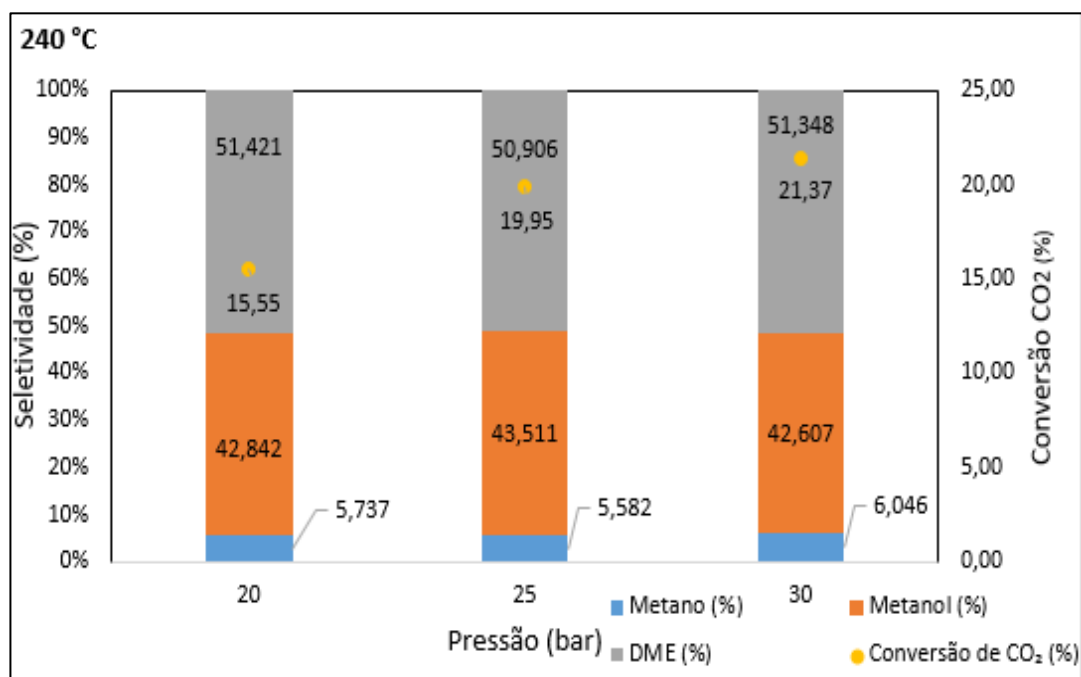
Fonte: Autor (2024).

Figura 37 - Efeito da pressão com temperatura 230°C sobre a seletividade dos produtos.



Fonte: Autor (2024).

Figura 38 - Efeito da pressão com temperatura 240°C sobre a seletividade dos produtos.



Fonte: Autor (2024).

Os dados obtidos com o catalisador B (Cu-Zn/Al₂O₃) revelam um comportamento distinto em relação ao catalisador A (Cu-Zn/HZSM-5-CaO). A seletividade para DME permanece elevada na maior parte das condições operacionais. A seletividade para CH₃OH apresenta um leve declínio com o aumento da temperatura, indicando que a reação de desidratação é favorecida em temperaturas mais altas, promovendo a formação de DME (WITOON *et al.* 2018).

Por outro lado, a seletividade para metano foi notavelmente superior em comparação com o catalisador A. Essa maior produção de metano sugere que a alumina, favorece reações de hidrogenação completa, levando à formação de metano como subproduto. Esse comportamento pode ser desfavorável em processos onde a maximização de DME é desejada, uma vez que a formação de metano implica perda de eficiência na conversão de CO₂ em DME (WITOON *et al.* 2018).

A análise comparativa mostra que, enquanto o catalisador A apresenta uma maior seletividade para CH₃OH em condições de pressão elevada (230°C e 30 bar), o catalisador B mantém uma produção consistente de DME. No entanto, o catalisador B apresenta uma menor eficiência em pressões mais baixas, em que a produção de metano se destaca.

Esses resultados evidenciam a importância da escolha do suporte catalítico na determinação da seletividade do processo. A alumina apresenta uma maior estabilidade térmica e seletividade praticamente constante de DME nas condições estudadas, por outro lado, favorece uma maior produção de metano, enquanto a zeólita HZSM-5, quando combinada com CaO, favorece a formação de CH₃OH e a subsequente desidratação para DME, com menor formação de metano.

5 CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS

A partir dos resultados obtidos no estudo da hidrogenação do CO_2 utilizando os catalisadores Cu-Zn/HZSM-5-CaO (catalisador A) e Cu-Zn/ Al_2O_3 (catalisador B) para obtenção de CH_3OH e DME, conclui-se que

- **Desempenho dos Catalisadores**

Ambos os catalisadores demonstraram maior atividade com o incremento da temperatura, alcançando seu desempenho máximo a 240°C e 30 bar, obtendo-se valores de conversão de CO_2 da ordem de 14,4 - 19,9% para o catalisador A e 10,51 - 21,37% para o catalisador B. As seletividades em CH_3OH variaram entre 40,64 - 94,46% e DME 0,943 - 54,70% para o Catalisador A, com o valor máximo observado devido à não desidratação do CH_3OH para formação de DME. Para o catalisador B, a seletividade para CH_3OH ficou entre 42,6 - 52,8% e DME 44,25 - 52,83%. Os catalisadores projetados alcançaram alto desempenho em condições mais brandas do que as apresentadas na literatura.

- **Efeito da Temperatura:**

O aumento da temperatura levou a um aumento da conversão do CO_2 (%), e uma tendência geral de aumento na seletividade para DME, principalmente em 240°C . Com o aumento da temperatura, a seletividade para CH_3OH apresentou uma leve queda, enquanto a seletividade para DME (%) aumentou para o catalisador A. Já o catalisador B apresentou maior seletividade para DME, permanecendo elevada na maior parte das condições operacionais. A seletividade para CH_3OH apresentou um leve declínio com o aumento da temperatura, indicando que a reação de desidratação é favorecida em temperaturas mais altas, promovendo a formação de DME.

- **Efeito da Pressão:**

O incremento na pressão ocasionou maior conversão do CO_2 . Para o catalisador A, o aumento da pressão levou a uma maior seletividade para CH_3OH em condições de pressão elevada (230°C e 30 bar). Já para o catalisador B, a produção de DME manteve-se constante. O catalisador B, no entanto, apresentou menor eficiência em pressões mais baixas, destacando-se pela produção de metano.

- **Propriedades dos Suportes:**

A alumina apresentou maior seletividade praticamente constante de DME nas condições estudadas. Por outro lado, favoreceu uma maior produção de metano, enquanto a zeólita HZSM-5-CaO favoreceu a formação de CH_3OH e a subsequente desidratação para DME, com menor formação de CH_4 .

- **Caracterizações**

As caracterizações dos catalisadores Cu-Zn/HZSM-5-CaO e Cu-Zn/ Al_2O_3 revelaram que o catalisador A (Cu-Zn/HZSM-5-CaO) apresentou uma maior porosidade, conforme análise de adsorção de nitrogênio, o que contribui para uma maior eficiência catalítica e acessibilidade dos reagentes aos sítios ativos. A difração de raios X (DRX) mostrou fases cristalinas estáveis. O indicou uma área superficial maior para o catalisador B (Cu-Zn/ Al_2O_3). Já a microscopia eletrônica revelou uma morfologia mais rugosa e porosa para o catalisador A e mais cristalina e dispersa para o catalisador B.

Perspectivas:

- Redução de teores de CaO na HZSM-5, para estudar a seletividade do catalisador A;
- Modificação da acidez da Al_2O_3 a fim de obter catalisadores mais seletivos a DME;

6 REFERÊNCIAS

AKERBOOM, S., WALDMANN, S., MUKHERJEE, A., AGATON, C., SANDERS, M., & KRAMER, G. J. (2021). Different this time? The prospects of CCS in the Netherlands in the 2020s. **Frontiers in Energy Research**, 9, 644796.

ÁLVAREZ, A., BANSODE, A., URAKAWA, A., BAVYKINA, A. V., WEZENDONK, T. A., MAKKEE, M., & KAPTEIJN, F. (2017). Challenges in the greener production of formates/formic acid, methanol, and DME by heterogeneously catalyzed CO₂ hydrogenation processes. **Chemical reviews**, 117(14), 9804-9838.

AMPELLI, Claudio; PERATHONER, Siglinda; CENTI, Gabriele. CO₂ utilization: an enabling element to move to a resource-and energy-efficient chemical and fuel production. **Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences**, v. 373, n. 2037, p. 20140177, 2015.

ARMSTRONG, Katy; STYRING, Peter. Assessing the potential of utilization and storage strategies for post-combustion CO₂ emissions reduction. **Frontiers in Energy Research**, v. 3, p. 8, 2015.

AYODEJI, A.A., OJEWUMI, M.E., RASHEED, B., AYODELE, J.M. Data on CaO and eggshell catalysts used for biodiesel production. **Data Brief**, v. 19, p. 1466–1473, 2018.

AZARI, N. J., NURDINI, N., MARDIANA, S., ILMI, T., FAJAR, A. T., MAKERTIHARTHA, I. G. B. N., & KADJA, G. T. (2022). Zeolite-based catalyst for direct conversion of CO₂ to C₂+ hydrocarbon: A review. **Journal of CO₂ Utilization**, 59, 101969.

BEZERRA, Victor Vital Leão. "Beneficiamento do CO₂ através da hidrogenação catalítica com cobre promovido por Molibdênio suportados em Zeólitas (Cu-Mo/HZSM-5 OU Cu-Mo/HZSM-22) para obtenção de metanol." **Tese de doutorado** – Universidade Federal de Pernambuco (2021).

BISWAL, T., SHADANGI, K. P., SARANGI, P. K., & SRIVASTAVA, R. K. (2022). Conversion of carbon dioxide to methanol: A comprehensive review. **Chemosphere**, 298, 134299.

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

DANG, S.; GAO, P.; LIU, Z.; CHEN, X.; YANG, C.; WANG, H.; ZHONG, L.; LI, S.; SUN, Y. Role of zirconium in direct CO₂ hydrogenation to lower olefins on oxide/zeolite bifunctional catalyst. **Journal of Catalysis**, v. 364, p. 382–393, 2018.

DE CARVALHO, Davi Figueiredo. **Hidrogenação catalítica de dióxido de carbono (CO₂) para síntese de metanol e dimetil éter utilizando catalisador sólido bifuncional**. Dissertação de mestrado, 2018.

DIN, I. U., USMAN, M., KHAN, S., HELAL, A., ALOTAIBI, M. A., ALHARTHI, A. I., & CENTI, G. (2021). Prospects for a green methanol thermo-catalytic process from CO₂ by using MOFs based materials: A mini-review. **Journal of CO₂ Utilization**, 43, 101361.

ERCHAMO, Y.S.; MAMO, T.T.; WORKNEH, G.A.; MEKONNEN, Y.S. Improved biodiesel production from waste cooking oil with mixed methanol–ethanol using enhanced eggshell-derived CaO nano-catalyst. **Scientific Reports**, v. 11, 2021.

ESTOLANO, A. M. L., OLIVEIRA, P. D. A. S. C., SILVA, F. J. D., CRUZ, F. M. D., SANTOS, T. F. D. A., & LIMA, N. B. D. (2023). Avaliação por microscopia eletrônica e de força atômica para análise do comportamento abrasivo de compósitos com carbetto de silício. **Matéria (Rio de Janeiro)**, 28(2), e20220335.

FRANCIS, A., RAMYASHREE, M. S., PRIYA, S. S., KUMAR, S. H., SUDHAKAR, K., FAN, W. K., & TAHIR, M. (2022). Carbon dioxide hydrogenation to methanol: Process simulation and optimization studies. **International Journal of Hydrogen Energy**, 47(86), 36418-36432..

GAUTAM, R.; SAH, S.; SAHOO, A. A review on adsorption isotherms and kinetics of CO₂ and various adsorbent pairs suitable for carbon capture and green refrigeration applications. **Sādhanā**, 2023. <https://doi.org/10.1007/s12046-023-02080-9S>.

FIGUEROA, J. D.; FOUT, T.; PLASYNSKI, S.; MCILVRIED, H.; SRIVASTAVA, R. D. Advances in CO₂ capture technology - The U.S. Department of Energy's Carbon Sequestration Program. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 2, p. 9-20, 2008.

FUKUI, H., KOBAYASHI, M., YAMAGUCHI, T., KUSAMA, H., SAYAMA, K., OKABE, K., & ARAKAWA, H. (1998). New preparation method of Cu/ZnO catalysts for methanol synthesis from carbon dioxide hydrogenation by mechanical alloying. **In Studies in Surface Science and Catalysis** (Vol. 114, pp. 529-532). Elsevier.

GANESH, Ibram. Conversion of carbon dioxide into methanol—a potential liquid fuel: Fundamental challenges and opportunities (a review). **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 31, p. 221-257, 2014.

GARBA, M. D., USMAN, M., KHAN, S., SHEHZAD, F., GALADIMA, A., EHSAN, M. F., & HUMAYUN, M. (2021). CO₂ towards fuels: A review of catalytic conversion of carbon dioxide to hydrocarbons. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, 9(2), 104756.

GUO, X., YIN, J., XIA, S., GONG, J., HE, J., TANG, F., & LIU, P. (2024). A novel bifunctional catalyst obtained by in situ introduction of hierarchically structured HZSM-5 for direct DME synthesis from CO₂ hydrogenation. **Fuel**, 364, 131057.

HIGHAM, Michael D.; QUESNE, Matthew G.; CATLOW, C. Richard A. Mechanism of CO₂ conversion to methanol over Cu (110) and Cu (100) surfaces. **Dalton Transactions**, v. 49, n. 25, p. 8478-8497, 2020.

JIANG, Y., WANG, K., WANG, Y., LIU, Z., GAO, X., ZHANG, J., ... & YAO, M. (2023). Recent advances in thermocatalytic hydrogenation of carbon dioxide to light olefins and liquid fuels via modified Fischer-Tropsch pathway. **Journal of CO₂ Utilization**, 67, 102321.

JIMÉNEZ-GÓMEZ, C. P., CECILIA, J. A., ALBA-RUBIO, A. C., CASSIDY, A., MORENO-TOST, R., GARCÍA-SANCHO, C., & MAIRELES-TORRES, P. (2022). Tailoring the selectivity of Cu-based catalysts in the furfural hydrogenation reaction: Influence of the morphology of the silica support. **Fuel**, 319, 123827.

KADJA, G. T., ILMI, M. M., AZHARI, N. J., KHALIL, M., FAJAR, A. T., MAKERTIHARTHA, I. G. B. N., & Wenten, I. G. (2022). Recent advances on the nanoporous

catalysts for the generation of renewable fuels. **Journal of Materials Research and Technology**, 17, 3277-3336.

KAKOEE, Alireza; GHAREHGHANI, Ayat. Carbon oxides methanation in equilibrium; a thermodynamic approach. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 45, n. 55, p. 29993-30008, 2020.

KHOJASTEHR-SALKUYEH, Y., ASHRAFI, O., MOSTAFAVI, E., & NAVARRI, P. (2023). CO₂ utilization for methanol production; Optimal pathways with minimum GHG reduction cost. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, 101(10), 5446-5459.

KUBŮ, Martin; MILLINI, Roberto; ŽILKOVÁ, Naděžda. 10-ring Zeolites: Synthesis, characterization and catalytic applications. **Catalysis Today**, v. 324, p. 3-14, 2019.

LEIDINGER, Paul Maurice et al. Influence of alumina on the performance of Ag/ZnO based catalysts for carbon dioxide hydrogenation. **Journal of Catalysis**, v. 440, p. 115837, 2024.

LEE, Doorae et al. Characteristics of intracellular algogenic organic matter and its reactivity with hydroxyl radicals. **Water research**, v. 144, p. 13-25, 2018.

LIU, R., RAHMAN, M. M., SARKER, M., CHAI, M., Li, C., & CAI, J. (2020). A review on the catalytic pyrolysis of biomass for the bio-oil production with ZSM-5: Focus on structure. **Fuel Processing Technology**, 199, 106301.

MINYUKOVA, Tatyana P.; DOKUCHITS, Eugene V. Hydrogen for CO₂ processing in heterogeneous catalytic reactions. **International Journal of Hydrogen Energy**, 2023.

NASH, C. P., RAMANATHAN, A., RUDDY, D. A., BEHL, M., GJERSING, E., GRIFFIN, M., & HENSLEY, J. E. (2016). Mixed alcohol dehydration over Brønsted and Lewis acidic catalysts. **Applied Catalysis A: General**, 510, 110-124.

OYOLA-RIVERA, Oscar; BALTANÁS, Miguel Angel; CARDONA-MARTÍNEZ, Nelson. CO₂ hydrogenation to methanol and dimethyl ether by Pd–Pd₂Ga catalysts supported over Ga₂O₃ polymorphs. **Journal of CO₂ Utilization**, v. 9, p. 8-15, 2015.

PAREKH, Anirudh; CHATURVEDI, Gauri; DUTTA, Arnab. Sustainability analyses of CO₂ sequestration and CO₂ utilization as competing options for mitigating CO₂ emissions. **Sustainable Energy Technologies and Assessments**, v. 55, p. 102942, 2023.

RAHIMI, Mohammad; SALAUDEEN, Shakirudeen A. Optimizing hydrogen-rich gas production by steam gasification with integrated CaO-based adsorbent materials for CO₂ capture: Machine learning approach. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 95, p. 695-709, 2024.

REN, S., SHOEMAKER, W. R., WANG, X., SHANG, Z., KLINGHOFFER, N., Li, S., & LIANG, X. (2019). Highly active and selective Cu-ZnO based catalyst for methanol and dimethyl ether synthesis via CO₂ hydrogenation. **Fuel**, 239, 1125-1133.

SHEN, W.-J.; JUN, K.-W.; CHOI, H.-S.; LEE, K.-W. Thermodynamic Investigation of Methanol and Dimethyl Ether Synthesis from CO₂ Hydrogenation. **Korean Journal of Chemical Engineering**, v. 17, p. 210–216, 2000.

SOUSA JÚNIOR, Lenivaldo Valério de. "**Síntese e caracterização da zeólita ZSM-22 com diferentes propriedades texturais, aplicada no craqueamento do n-Heptano.**" Tese de doutorado – Universidade Federal de Pernambuco (2019).

TOLEDO ARANA, J., TORRES, J. J., ACEVEDO, D. F., ILLANES, C. O., OCHOA, N. A., & PAGLIERO, C. L. (2019). One-Step Synthesis of CaO-ZnO Efficient Catalyst for Biodiesel Production. **International Journal of Chemical Engineering**, 2019(1), 1806017.

WIESBERG, Igor Lapenda; ARAÚJO, Ofélia de Queiroz Fernandes; DE MEDEIROS, José Luiz. **Produção de metanol via hidrogenação de CO₂ ou Bi-reforma de gás natural: análise técnica, exergética, econômica e ambiental.** 2016. Tese de Doutorado. Dissertação de Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Universidade Federal Do Rio De Janeiro]. <http://www.h2cin.org.br/download/producao-de-metanol-via-hidrogenacao-de-co2-ou-bi-reforma-de-gas-natural.pdf>.

WU, J., HUANG, Y., YE, W., & LI, Y. (2017). CO₂ reduction: from the electrochemical to photochemical approach. **Advanced Science**, 4(11), 1700194.

XIAODING, Xu; MOULIJN, J. A. Mitigation of CO₂ by chemical conversion: Plausible chemical reactions and promising products. **Energy & Fuels**, v. 10, n. 2, p. 305-325, 1996.

YANG, Ren-Xuan; CHUANG, Kui-Hao; WEY, Ming-Yen. Hydrogen production through methanol steam reforming: effect of synthesis parameters on Ni–Cu/CaO–SiO₂ catalysts activity. **International journal of hydrogen energy**, v. 39, n. 34, p. 19494-19501, 2014.

ZHOU, J., DANG, C., ZHENG, G., & CAI, W. (2025). The capture and in-situ hydrogenation of CO₂ over Ni-CaO-Ca₁₂Al₁₄O₃₃ bifunctional catalyst. **Separation and Purification Technology**, 354, 129375.