



UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

TAMILLE ALVES SOUZA

CATALISADORES DE Fe, Cu e Al PARA REAÇÃO DE
***SHIFT* REVERSO (RWGS) E ATIVAÇÃO DO CO₂**

Salvador

2024

TAMILLE ALVES SOUZA

**CATALISADORES DE Fe, Cu e Al PARA REAÇÃO DE
SHIFT REVERSO (RWGS) E ATIVAÇÃO DO CO₂**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal da Bahia, como requisito final para obtenção do título de doutora em química.

Orientadora: Prof^a Dr^a Heloysa M. C. Andrade

Coorientador: Prof. Dr. Artur José Santos Mascarenhas

Salvador

2024



**TERMO DE APROVAÇÃO
TAMILLE ALVES SOUZA**

"Catalisadores de Ferro, Cobre e Alumina para reação de shift reverso (RWGS) e ativação do Dióxido de Carbono"

Tese aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Doutora em Química, Universidade Federal da Bahia, pela seguinte banca examinadora:

Prof. Dr. Heloysa Martins Carvalho Andrade *Heloysa*
Doutorado em Química (Físico-Química), Universidade de São Paulo (USP)
Universidade Federal da Bahia

Prof. Dr. Artur José Santos Mascarenhas *Mascarenhas*
Doutorado em Química, Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP)
Universidade Federal da Bahia

Prof. Dr. Raildo Alves Fiuza Junior *Raildo Alves Fiuza Junior*
Doutorado em Química, Universidade Federal da Bahia (UFBA)
Universidade Federal da Bahia

Prof. Dr. Valeria Cristina Fernandes *Valeria*
Doutorado em Química pela Universidade Federal de São Carlos (UFSCar)
Universidade Federal da Bahia

Prof. Dr. Tereza Simonne Mascarenhas Santos *Tereza S. M. Santos*
Doutorado em Química, Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP)
Universidade Estadual de Feira de Santana

Prof. Dr. Karen Valverde Pontes *Karen Pontes*
Doutorado em Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP)
Universidade Federal da Bahia

Salvador, 04 de março de 2024.

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Universitária de Ciências e
Tecnologias Prof. Omar Catunda, SIBI - UFBA.

S729 Souza, Tamille Alves

Catalisadores de Fe, Cu e Al para reação de *shift* reverso
(RWGS) e ativação do CO₂ – Salvador, 2024.

218 f.

Orientadora: Prof^ª. Dr^ª Heloysa Martins Carvalho Andrade

Coorientador: Prof. Dr. Artur José Santos Mascarenhas

Tese (Doutorado) – Universidade Federal da Bahia.
Instituto de Química, 2024.

1. Catalisadores. 2. Dióxido de carbono. 3. Metanol. I.
Andrade, Heloysa Martins Carvalho. II. Mascarenhas, Artur José
Santos. III. Universidade Federal da Bahia. IV. Título.

CDU 544.47

AGRADECIMENTOS

À minha família e amigos pelo apoio incondicional em todos os momentos da minha vida. Agradeço principalmente a minha mãe, meu pai, Elita, Thaís e aos meus queridos irmãos. Todas as minhas conquistas são dedicadas a vocês!

A Ricardo pela ajuda, companheirismo e compreensão durante esses últimos anos de doutorado. Te amo e muito obrigada!

A todos os colegas do LABCAT pela ajuda na construção do trabalho e pelos momentos de descontração que tornam a rotina mais leve.

A Jefferson e Mirtes por serem verdadeiros presentes do doutorado na minha vida. Obrigada pela ajuda direta nos testes de longa duração, na montagem dos sistemas catalíticos e pelo ombro amigo que me concederam nos momentos de grande dificuldade.

A Vilberto, devo a você a continuidade de muitos dias de trabalho que seriam interrompidos por problemas operacionais. Obrigada pela amizade e apoio concedido!

A dona Cris por manter nosso ambiente de trabalho organizado e limpo, pelos chás da tarde e pelas conversas de corredor.

Aos professores do LABCAT pelos ensinamentos no decorrer do trabalho. Em especial ao professor Raildo pela ajuda que me concedeu em muitos momentos.

Ao meu coorientador, professor Artur, por tanta contribuição e ensinamento científico que transmite a todos do laboratório.

À minha orientadora, professora Heloysa, pelos ensinamentos, conselhos, críticas e por toda compreensão ao longo do doutorado. Foi um privilégio aprender com alguém tão brilhante, muito obrigada!

Ao LAMUME (Laboratório de Microscopia Eletrônica) pelas análises de MEV-EDS.

O presente trabalho foi realizado com apoio da coordenação de aperfeiçoamento de pessoal de nível superior – Brasil (CAPES) – código de financiamento 001

Souza, Tamille Alves. Catalisadores de Fe, Cu e Al para reação de *shift* reverso (RWGS) e ativação do CO₂. 218f. il. 2024. Tese de doutorado – Programa de Pós Graduação em Química, Instituto de Química – Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2024.

RESUMO

As emissões de dióxido de carbono (CO₂) para a atmosfera nos últimos anos chegaram a números alarmantes, e como consequência, vem acarretando severas mudanças climáticas e a acidificação dos oceanos. Diante disso, o objetivo desse trabalho foi a preparação e avaliação de catalisadores à base de Fe, Cu, Ce e Al para a reação de *shift* reverso (RWGS), visando à ativação do CO₂ para obtenção de CO. O CO é mais reativo que o CO₂, assim a produção de CO serve como uma etapa intermediária para facilitar a conversão de CO₂ em produtos de maior interesse industrial, como metanol e dimetil éter (DME) a partir do gás de síntese. Inicialmente os catalisadores foram preparados por dois métodos (coprecipitação sobre o suporte e impregnação) em diferentes composições de Cu suportados em Al₂O₃ ou CeO₂-Al₂O₃, em sequência, foram caracterizados (FRX, TG/DTA, DRX, FTIR, MEV, TPR e Análise textural (BET e BJH)), testados na reação de RWGS, bem como, foi realizado estudo de mecanismo por drifts *in situ* e estudo exploratório do sistema CAMERE. Os catalisadores foram ativos, seletivos e estáveis na reação de RWGS, com conversões de CO₂ de até 65%, seletividade a CO de até 100% e rendimento a CO de aproximadamente 60%, ao longo de reações de 8 e 16 horas. O aumento no teor de cobre dos catalisadores favoreceu o aumento da seletividade a CO. A incorporação da céria nos catalisadores não acarretou em aumento significativo na atividade, porém contribuiu para estabilidade da fase magnetita e menor formação de coque. As diferenças nos métodos de preparação dos catalisadores favoreceram a formação de catalisadores com diferentes propriedades, no entanto, não influenciaram significativamente na atividade dos catalisadores. Assim, os dois métodos de preparação empregados na tese foram eficientes e são alternativas para o preparo de catalisadores ativos na reação de RWGS. A partir dos testes de drifts *in situ* da reação de RWGS conclui-se que o mecanismo via intermediários de formatos é a rota prioritária em todos os catalisadores estudados, e que incorporação do CeO₂ aos catalisadores interfere nos tipos de espécies intermediárias que são formadas na reação, além de tornar a reação de RWGS mais seletiva. Confirmou-se no estudo de drifts *in situ* que o óxido de ferro é o principal sítio ativo para reação de RWGS, no entanto, a formação de CH₄(g) ocorre apenas nesses sítios, desse modo, a inserção de Cu na composição dos catalisadores é fundamental para assegurar a seletividade do catalisador a CO. Através do estudo da hidrogenação de CO por drifts *in situ* concluiu-se que os catalisadores estudados na tese possuem potencial para produção de metanol, olefinas ou éter. O sistema CAMERE dobrou o rendimento a metanol em relação a hidrogenação direta de CO₂. Essa abordagem mostra que a reação de RWGS prévia à síntese de metanol é uma rota promissora para o aumento do rendimento a metanol, mesmo a pressão atmosférica.

Palavras-chaves: CO₂;CO;Fe;Cu;Ce; Al ; reação de *shift* reverso; hidrogenação; drifts *in situ*; metanol; CAMERE

ABSTRACT

Carbon dioxide (CO₂) emission for atmosphere in the last years became a largest numbers, and consequently, has been causing severe climate change and ocean acidification. Therefore, the objective of this work was the preparation and evaluation of the catalyst Fe, Cu, Ce and Al base for reverse water gas shift reaction (RWGS), with the aim of CO₂ activation to CO. The carbon monoxide (CO) is more reactive than CO₂, so the CO production can be used as an intermediate step to facilitate a CO₂ conversion in others products of industrial interest, as methanol, dimethyl ether (DME) from syn gas. First of all, the catalyst had been prepared for two methods (coprecipitation about the support and impregnation), in diferentes compositions off Copper in supported in Al₂O₃ or CeO₂-Al₂O₃, in sequence, they were characterized ((FRX, TG/DTA, DRX, FTIR, MEV, TPR e Análise textural (BET e BJH)), tested in RWGS reaction, also a mechanism study was carried out with drifts in situ and a CAMERE simpliflicated study. The catalysts were active, selective and stable in the RWGS reaction, with CO₂ conversions of up to 65%, CO selectivity of up to 100% and CO yield of approximately 60%, over reactions lasting 8 and 16 hours. The increase of quantity of copper in the catalysts favored the increase in CO selectivity. The incorporation of ceria in the catalysts did not result in a significant increase in activity, but contributed to the stability of the magnetite phase and less coke formation. Differences between catalyst preparation methods favored the formation of catalysts with different properties, however, they did not significantly influence the activity of the catalysts. So, the two preparation methods used in this work were efficient and are alternatives for the preparation of active catalysts in the RWGS reaction. From the in situ drifts tests of the RWGS reaction, it is concluded that the mechanism via format intermediates is the priority route in all catalysts studied, and that incorporation of CeO₂ into catalysts interferes with the types of intermediate species that are formed in the reaction, in addition to became the RWGS reaction more selective. It was confirmed that iron oxide is the main active site for the RWGS reaction, however, the formation of CH₄(g) only occurs in these sites, therefore, the insertion of Cu in the composition of the catalysts is essential to ensure selectivity from the catalyst to CO. Through the study of CO hydrogenation by in situ drifts, it was concluded that the catalysts studied in this work have the potential to produce methanol, olefins or ether. The CAMERE system doubled the methanol yield compared to direct CO₂ hydrogenation. This approach shows that the RWGS reaction before the methanol synthesis is a promising route for increasing methanol yield, even at atmospheric pressure.

Keywords: CO₂; CO; Fe; Cu; Ce; Al; reverse water gas shift; hydrogenation; drifts *in situ*; methanol; CAMERE.

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BET	Brunauer, Emmett, Teller
BJH	Barret, Joyner e Halenda
CA	Carvão ativado
CAMERE	Carbon Dioxide Hydrogenation to form Methanol via a Reverse Water Gas <i>Shift</i> reaction
CNC	Nanotubos de carbono
CFC	Clorofluorcarbonetos
D_{BET}	Diâmetro esférico equivalente (nm)
DCT	Detector de condutividade térmica
DFT	Cálculo da teoria funcional da densidade
DRX	Difração de Raios X
DRIFTS	Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier e Reflectância Difusa
DTA	Análise Térmica Diferencial
DTG	Termogravimetria derivada
FID	Detector de ionização de chama
FRX	Flourescência de raios X
FTIR	Espectroscopia por transformada de Fourier
GHSV	Velocidade especial (h^{-1})
HTS	High Temperature <i>Shift</i>
H-SOD	Hidroxisodalita
ICSD	Inorganic Crystal Structure Database
LTS	Low Temperature <i>Shift</i>
MeOH	Metanol
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MS	Espectrometria de massa
P/P^0	Pressão relativa
RWGS	Reverse water gas <i>shift</i>
SMSI	Strong Metal-Support Interaction
SSITKA	Análise cinética transiente isotópica de estado estacionário
TG	Termogravimétrica
TPR	Redução termoprogramada
VO	Vacâncias de oxigênio
W(CAT)	Massa do catalisador (g)
WGS	Water gas <i>shift</i>
ρ	Densidade (g.cm^{-3})
ΔH	Varição de entalpia de reação (kJ.mol^{-1})
ΔG	Varição da energia livre de Gibbs (kJ.mol^{-1})

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Matriz energética mundial	21
Figura 2. Capacidade de utilização de CO ₂ para diversos setores industriais	22
Figura 3. Uso industrial do CO ₂ por ano em diferentes aplicações	23
Figura 4. Diagrama de orbital molecular para o CO ₂ adaptado de Paparo e Okuda (2017) (ao: orbital do átomo; mo: orbital molecular. As energias dos orbitais ocupados foram derivadas experimentalmente pelos autores, assim como o calor foi estimado através de experimentos com CO ₂) ..	25
Figura 5. Composição de equilíbrio termodinâmico dos gases produtos de RWGS (0,1 mpa, H ₂ /CO ₂ =3:1).....	28
Figura 6. Influência da temperatura na: (a) conversão de CO ₂ , (b) seletividade de CO, (c) seletividade de CH ₄ (temperatura de redução=750°C, F/W(cat)= 30.000 ml.g ⁻¹ .h ⁻¹ , H ₂ /CO ₂ =4:1).....	29
Figura 7. Influência da conversão de CO ₂ com aumento da razão H ₂ /CO ₂ (p=45psi, F/W= 90,000 ml.g ⁻¹ .h ⁻¹ , temperatura de reação= 450 °C)	30
Figura 8. (a) influência do f/w(cat) na conversão de CO ₂ para catalisador Fe-Cu-Cs/Al ₂ O ₃ (b) influência do F/W(cat) na seletividade a CO e CH ₄ para catalisador Fe-Cu-Cs/Al ₂ O ₃ (6250, 12500, 25000 ml.g ⁻¹ .h ⁻¹ , H ₂ /CO ₂ = 4:1).....	31
Figura 9. Representação esquemática da relação entre energia de dessorção do CO e formação de CO e CH ₄	37
Figura 10. Energias de dessorção de CO calculadas para a superfície (1 1 1) de diferentes metais estudados para a reação de RWGS e metanação.....	38
Figura 11. Efeitos de diferentes suportes em catalisador Mo ₂ C na reação de RWGS.....	40
Figura 12. Esquema simplificado dos principais mecanismos da reação de RWGS.....	44
Figura 13. Mecanismo redox para formação de CO proposto por Chou e colaboradores	46
Figura 14. Esquema do mecanismo redox cíclico para reação de RWGS proposto por Alvarez-Hernández e colaboradores	47
Figura 15. Mecanismo via formatos para formação de CO proposto por Chen e colaboradores	48
Figura 16. Mecanismo proposto para reação de RWGS em catalisador Au/Al ₂ O ₃ por Bobadilla e colaboradores	49
Figura 17. Modelo para o mecanismo da reação RWGS sobre Pt/CeO ₂ proposto por Goguet e colaboradores	50
Figura 18. Produção global de gás de síntese por matéria-prima	52
Figura 19. Produtos e subprodutos obtidos a partir do metanol	52
Figura 20. Diagrama do processo CAMERE desenvolvido por Joo e colaboradores	54
Figura 21. Diagrama do processo CAMERE desenvolvido por Samimi e colaboradores	55
Figura 22. Esquema da síntese de metanol em 1 e 2 estágios desenvolvida por Yang e colaboradores.....	56
Figura 23. Fluxograma de preparação dos catalisadores por coprecipitação sobre o suporte.....	62

Figura 24. Fluxograma de preparação dos catalisadores por impregnação sequencial e simultânea	64
Figura 25. Métodos de preparação e catalisadores	65
Figura 26. Esquema da unidade de bancada do teste catalítico de RWGS ..	69
Figura 27. Esquema representativo dos experimentos de drifts <i>in situ</i> . (a) temperatura de ativação=600°C e temperatura de reação=600°C; (b) temperatura de ativação=600°C e temperatura de reação=400°C; (c) temperatura de ativação e temperatura de reação= 400°C	75
Figura 28. Esquema de teste catalítico de hidrogenação direta de CO ₂ a meoh (1 estágio).....	77
Figura 29. Esquema de teste catalítico de camere (2 estágios)	79
Figura 30. Análise térmica dos catalisadores pré-calcinados preparados pelo método de coprecipitação sobre o suporte e impregnação em ar sintético. Coprecipitados, (a)TG e (b) DTG, impregnados, (c)TG e (d) DTG (m≅10mg; fluxo de ar= 50ml.min ⁻¹ ; taxa de aquecimento=10°C.min ⁻¹).....	82
Figura 31. Difratograma de raios X dos catalisadores preparados pelo método de coprecipitação, secos a 100°C.....	87
Figura 32. Difratograma de raios X dos catalisadores preparados pelo método de coprecipitação, calcinados a 700°C.....	88
Figura 33. Difratograma de raios X dos catalisadores preparados pelo método de impregnação sequencial e simultânea, secos a 100°C.....	90
Figura 34. Difratograma de raios X dos catalisadores preparados pelo método de impregnação sequencial e simultânea, calcinados a 700°C	93
Figura 35. Difratograma de raios X dos catalisadores F ₁₅ C ₁₀ A ^{cp} e F ₁₅ C ₁₀ Ce ₅ A ^{sq} reduzidos a 600°C.....	95
Figura 36. Espectros na região do infravermelho dos catalisadores preparados por coprecipitação sobre o suporte.....	97
Figura 37. Espectros na região do infravermelho dos catalisadores preparados pelo método de impregnação sequencial e simultânea	99
Figura 38. Micrografia da Al ₂ O ₃ (cal) (a)1000x, (b)5000x	100
Figura 39. Micrografia da F ₁₅ A ^{cp} (a)1000x, (b)5000x	101
Figura 40. Micrografia do F ₁₅ C ₁₀ A ^{cp} em (a) 2500x, (b) 5000x,(c) 10000x e micrografia do F ₁₅ C ₁₀ A ^{cp} em (d) 1000x e (e) 10000x	102
Figura 41. Micrografia da C ₁₀ A ^{cp} . (a)500x; (b)1000x ;(c) 5000x; (d) 10000x	103
Figura 42. Micrografia da Ce ₅ A ^{sq} . (a)5000x; (b)10000x ;(c) 20000x	104
Figura 43. Microscopia F ₁₅ Ce ₅ A ^{sq} (a)1000x; (b)5000x.....	105
Figura 44. Micrografia do F ₁₅ C ₅ Ce ₅ A ^{sq} em (a)5000x, (b)2000x, (c)10000x e micrografia do F ₁₅ C ₁₀ Ce ₅ A ^{sq} em (d)5000x	106
Figura 45. Microscopias dos catalisadores preparados pelo método de impregnação simultânea. Imagens de F ₁₅ C ₅ Ce ₅ A sm em (a)1000x, (b)5000x e imagens de F ₁₅ C ₁₀ Ce ₅ A sm em (c)1000x e (d)5000x.....	107
Figura 46. Micrografia da C ₁₀ Ce ₅ A ^{sq} . (a)1000x; (b)10000x.....	107
Figura 47. Mapeamento do catalisador f ₁₅ C ₁₀ a ^{sq}	108
Figura 48. Mapeamento do catalisador F ₁₅ C ₁₀ Ce ₅ A ^{sq}	109
Figura 49. Isotermas de adsorção de nitrogênio dos catalisadores. (a) preparados pelo método de coprecipitação sobre suporte, (b) preparados pelo método de impregnação	110

Figura 50. Distribuição de tamanho de poros dos catalisadores. (a) preparados pelo método de coprecipitação sobre o suporte, (b) preparados pelo método de impregnação	111
Figura 51. Perfil de tpr para os catalisadores preparados por coprecipitação sobre o suporte. (a) $Fe_{15}A^{cp}$, (b) $C_{10}A^{cp}$, (c) $Fe_{15}A_5A^{cp}$, (d) $Fe_{15}C_{10}A^{cp}$	115
Figura 52. Perfil de tpr para os catalisadores preparados por impregnação sequencial. (a) Ce_5A^{sq} , (b) $Fe_{15}Ce_5A^{sq}$, (c) $C_{10}Ce_5A^{sq}$, (d) $Fe_{15}C_5Ce_5A^{sq}$, (e) $Fe_{15}C_{10}Ce_5A^{sq}$	117
Figura 53. Perfil de TPR para os catalisadores preparados por impregnação simultânea. (a) $Fe_{15}C_5Ce_5A^{cp}$; (b) $Fe_{15}C_{10}Ce_5A^{cp}$	120
Figura 54. Parâmetros termodinâmicos teóricos da reação de RWGS calculados a partir dos valores de referência obtidos de su <i>et al.</i> , 2017 ($\delta h_{298k} = 41.2 \text{ kJ.mol}^{-1}$, $\delta g_{298k} = 28.6 \text{ kJ.mol}^{-1}$)	122
Figura 55. Influência da temperatura de reação e temperatura de ativação do catalisador $Fe_{15}C_{10}A^{cp}$. (a) conversão de CO_2 , (b) seletividade a CO e CH_4 , (c) rendimento a CO e CH_4	124
Figura 56. Influência da razão H_2/CO_2 para o catalisador $Fe_{15}C_{10}A^{cp}$. (a) conversão de CO_2 , (b) seletividade a CO e CH_4 , (c) rendimento a CO e CH_4	125
Figura 57. Influência do gHSV para o catalisador $Fe_{15}C_{10}A^{cp}$. (a) conversão de CO_2 , (b) seletividade a CO e CH_4 , (c) rendimento a CO e CH_4	127
Figura 58. Teste de difusão de filme para o catalisador $Fe_{15}C_{10}A^{cp}$	128
Figura 59. Reação de RWGS sobre catalisadores preparados por coprecipitação sobre o suporte. (a) conversão de CO_2 , (b) seletividade a CO , (c) seletividade a CH_4 , (d) rendimento a CO , (e) rendimento a CH_4	129
Figura 60. Reação de RWGS sobre catalisadores preparados por impregnação. (a) conversão de CO_2 , (b) seletividade a CO , (c) seletividade a CH_4 , (d) rendimento a CO , (e) rendimento a CH_4	131
Figura 61. Análise termogravimétrica pós-teste de RWGS dos catalisadores preparados por coprecipitação e impregnação	135
Figura 62. Avaliação da influência do método de preparação dos catalisadores. (a) conversão de CO_2 , (b) seletividade a CO , (c) rendimento a CO	136
Figura 63. Avaliação da influência da inserção do céria nos catalisadores. (a) conversão de CO_2 , (b) seletividade a CO , (c) rendimento a CO	138
Figura 64. Teste de estabilidade para os catalisadores com melhor desempenho. (a) $F_{15}C_{10}A^{cp}$ e (b) $F_{15}C_{10}Ce_5A^{sq}$	139
Figura 65. (a) análise termogravimétrica em meio oxidante de $F_{15}C_{10}A^{cp}$ após 16 horas de reação, (b) difratogramas de raios x de $F_{15}C_{10}A^{cp}$ reduzido a $600^\circ C$, após 16 horas de reação	141
Figura 66. (a) análise termogravimétrica em meio oxidante de $F_{15}C_{10}Ce_5A^{sq}$ após 16 horas de reação ($m \approx 10 \text{ mg}$; fluxo de ar = 50 ml.min^{-1} ; taxa de aquecimento = $10^\circ \text{C.min}^{-1}$), (b) difratogramas de $F_{15}C_{10}Ce_5A^{sq}$ reduzido a $600^\circ C$ e após 16 horas de reação	143
Figura 67. Reação de RWGS em $F_{15}A^{cp}$ <i>in situ</i> por drifts (a) 3200 a 1200 cm^{-1} , (b) 3100 a 2700 cm^{-1} , (c) 2200 a 1900 cm^{-1} (d) 1800 a 1200 cm^{-1}	146
Figura 68. Reação de RWGS em $C_{10}A^{cp}$ <i>in situ</i> por drifts (a) 3200 a 1200 cm^{-1} , (b) 2250 a 2000 , (c) 1800 a 1200 cm^{-1}	151

Figura 69. Reação de RWGS em $F_{15}C_{10}A^{cp}$ <i>in situ</i> por drifts (a) 3200 a 1200 cm^{-1} ; (b) 3100 a 2700 (c) 2250 a 2000 cm^{-1}	154
Figura 70. Modelo proposto para mecanismo da reação de rwgs no catalisador $F_{15}C_{10}A^{cp}$	157
Figura 71. Reação de RWGS em $F_{15}Ce_5A^{sq}$ <i>in situ</i> por drifts (a) 3200 a 1200 cm^{-1} , (b) 2250 a 2000 cm^{-1}	159
Figura 72. Reação de RWGS em $C_{10}Ce_5A^{sq}$ <i>in situ</i> por drifts (a) 3200 a 1200 cm^{-1} , (b) 2250 a 2000 cm^{-1}	163
Figura 73. Reação de rwgs em $F_{15}C_{10}Ce_5A^{sq}$ <i>in situ</i> por drifts.....	165
Figura 74. Modelo proposto para mecanismo da reação de RWGS no catalisador $F_{15}C_{10}Ce_5A^{sq}$	167
Figura 75. Hidrogenação de CO em $F_{15}C_{10}A^{cp}$ <i>in situ</i> por drifts.....	168
Figura 76. Hidrogenação de CO em $F_{15}C_{10}Ce_5A^{sq}$ <i>in situ</i> por drifts	169
Figura 77. Hidrogenação direta de CO_2 a meoh (1 estágio) em catalisador comercial $CuO/ZnO/Al_2O_3$	173
Figura 78. Hidrogenação da mistura CO/CO_2 a meoh em catalisador comercial $CuO/ZnO/Al_2O_3$	174
Figura 79. Hidrogenação de CO_2 a MeOH via RWGS (2 estágios)	176
Figura 80. Mecanismos de reação propostos para síntese de metanol a partir da mistura CO/CO_2 em catalisador comercial $Cu/ZnO/Al_2O_3$	180

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.	Análise comparativa de rendimento de CO para o catalisador Fe/Al ₂ O ₃ na reação de RWGS	32
Tabela 2.	Desempenho de diferentes catalisadores na reação de RWGS	33
Tabela 3.	Composição nominal de referência e código dos catalisadores preparados por coprecipitação sobre o suporte de alumina.....	62
Tabela 4.	Composição nominal de referência e código dos catalisadores preparados por impregnação sequencial e simultânea	63
Tabela 5.	Condições experimentais estabelecidas para a avaliação dos catalisadores nos testes exploratórios	74
Tabela 6.	Condições de teste do reator de síntese de MeOH	76
Tabela 7.	Condições de teste dos reatores de RWGS e de síntese de MeOH no CAMERE	78
Tabela 8.	Análise elementar por WD-FRX dos catalisadores	81
Tabela 9.	Dados das curvas TGA/DTG para os catalisadores preparados por coprecipitação sobre o suporte e impregnação.....	86
Tabela 10.	Composição de fases pelo método semiquantitativo (Highscore plus®) dos catalisadores preparados pelo método de coprecipitação, calcinados a 700°C	89
Tabela 11.	Composição de fases pelo método semiquantitativo (highscore plus®) dos catalisadores pelo método de impregnação sequencial e simultânea, secos a 100°C.....	90
Tabela 12.	Composição de fases pelo método semiquantitativo (highscore plus®) dos catalisadores pelo método de impregnação sequencial e simultânea, calcinados a 700°C.....	94
Tabela 13.	Composição de fases pelo método semiquantitativo (highscore plus®) dos catalisadores F ₁₅ C ₁₀ A ^{CP} e F ₁₅ C ₁₀ Ce ₅ A ^{SQ} reduzido.....	96
Tabela 14.	Propriedades texturais dos catalisadores preparados por coprecipitação e impregnação	112
Tabela 15.	Atribuições das bandas de IR dos espectros de drifts <i>in situ</i> do catalisador F ₁₅ A ^{CP} na reação de RWGS	149
Tabela 16.	Atribuições das bandas de IR dos espectros de drifts <i>in situ</i> do catalisador C ₁₀ A ^{CP} na reação de RWGS.....	153
Tabela 17.	Atribuições das bandas de IR dos espectros de drifts <i>in situ</i> do catalisador F ₁₅ C ₁₀ A ^{CP} na reação de RWGS	156
Tabela 18.	Atribuições das bandas de IR dos espectros de drifts <i>in situ</i> do catalisador F ₁₅ Ce ₅ A ^{CP} na reação de RWGS	161
Tabela 19.	Atribuições das bandas de IR dos espectros de drifts <i>in situ</i> do catalisador C ₁₀ Ce ₅ A ^{SQ} na reação de RWGS.....	164
Tabela 20.	Atribuições das bandas de IR dos espectros de drifts <i>in situ</i> do catalisador F ₁₅ C ₁₀ Ce ₅ A ^{SQ} na reação de RWGS	166
Tabela 21.	Atribuições das bandas de IR dos espectros de drifts <i>in situ</i> dos catalisadores F ₁₅ C ₁₀ A ^{CP} e F ₁₅ C ₁₀ Ce ₅ A ^{SQ} na hidrogenação de CO.....	170
Tabela 22.	Hidrogenação de CO ₂ a MeOH em 1 estágio e em 2 estágios (CAMERE)	179

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	17
2	OBJETIVOS	19
2.1	OBJETIVO GERAL	19
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	19
3	ESTADO DA ARTE	20
3.1	CO ₂ : MEIO AMBIENTE, POTENCIAL ENERGÉTICO E APLICAÇÃO INDUSTRIAL	20
3.1.1	<i>Propriedades de ligação e ativação do CO₂</i>	23
3.2	REAÇÃO DE SHIFT (WGS)	26
3.3	REAÇÃO DE SHIFT REVERSO (RWGS)	27
3.3.1	<i>Condições reacionais na reação de RWGS</i>	28
3.3.2	<i>Catalisadores na reação de RWGS</i>	32
3.3.3	<i>Métodos de preparação dos catalisadores</i>	43
3.3.4	<i>Mecanismos propostos para reação de shift reverso</i>	44
3.3.5	<i>Produtos de maior valor agregado obtidos a partir da reação de RWGS</i>	51
4	CONSIDERAÇÕES SOBRE O PROJETO DOS CATALISADORES DESTE TRABALHO	57
5	MATERIAIS E MÉTODOS	61
5.1	PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES	61
5.1.1	<i>Catalisadores preparados por coprecipitação sobre o suporte</i>	61
5.1.2	<i>Catalisadores preparados por impregnação sequencial e simultânea</i>	62
5.2	CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES	65
5.2.1	<i>Análise elementar</i>	65
5.2.2	<i>Análises térmicas</i>	66
5.2.3	<i>Difração de Raios X</i>	66
5.2.4	<i>Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)</i>	67
5.2.5	<i>Microscopia eletrônica de varredura (MEV)</i>	67
5.2.6	<i>Análise textural por fisisorção de N₂ (BET E BJH)</i>	67
5.2.7	<i>Redução termoprogramada (TPR)</i>	68
5.3	AVALIAÇÃO DOS CATALISADORES NA REAÇÃO DE RWGS	69
5.3.1	<i>Influência da temperatura de reação e da temperatura de ativação do catalisador</i>	71
5.3.2	<i>Influência da razão molar H₂/CO₂</i>	72
5.3.3	<i>Influência da velocidade espacial (GHSV)</i>	72
5.3.4	<i>Teste de difusão de filme</i>	73
5.4	ESTUDOS POR DRIFTS <i>IN SITU</i>	74
5.5	AVALIAÇÃO DA HIDROGENAÇÃO DE CO ₂ A MEOH VIA RWGS (CAMERE)	76
5.5.1	<i>Hidrogenação direta de CO₂ a MeOH (1 estágio)</i>	76
5.5.2	<i>Hidrogenação de CO₂ a MeOH via RWGS (2 estágios)</i>	77
6	RESULTADOS E DISCUSSÃO – PARTE 1: PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES	80
6.1	ANÁLISE ELEMENTAR	80
6.2	ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA DOS CATALISADORES PRÉ-CALCINAÇÃO	82

6.3	DIFRATOMETRIA DE RAIOS X (DRX)	87
6.4	ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)	96
6.5	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) E MAPEAMENTO EDS	100
6.6	ANÁLISE TEXTURAL POR FISSORÇÃO DE N ₂ (BET E BJH)	110
6.7	REDUÇÃO TERMOPROGRAMADA (TPR)	114
6.8	CONCLUSÕES PARCIAIS	120
7	RESULTADOS E DISCUSSÃO – PARTE 2: AVALIAÇÃO DOS CATALISADORES NA REAÇÃO DE RWGS	122
7.1	ESTUDO EXPLORATÓRIO PARA A DETERMINAÇÃO DAS CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS DA REAÇÃO DE RWGS	122
7.1.1	<i>Influência da temperatura de reação e da temperatura de ativação do catalisador</i>	<i>122</i>
7.1.2	<i>Influência da razão molar H₂/CO₂</i>	<i>125</i>
7.1.3	<i>Influência da velocidade espacial (GHSV)</i>	<i>126</i>
7.1.4	<i>Teste de difusão de filme</i>	<i>127</i>
7.2	TESTES CATALÍTICOS COMPARATIVOS: CATALISADORES PREPARADOS POR COPRECIPITAÇÃO SOBRE O SUPORTE	128
7.3	TESTES CATALÍTICOS COMPARATIVOS: CATALISADORES PREPARADOS POR IMPREGNAÇÃO	131
7.4	ANÁLISE TÉRMICA DOS CATALISADORES PÓS- TESTE	134
7.5	INFLUÊNCIA DO MÉTODO DE PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES	136
7.6	INFLUÊNCIA DA INSERÇÃO DO CE NO CATALISADOR	137
7.7	TESTE DE ESTABILIDADE	138
7.8	CONCLUSÕES PARCIAIS	143
8	RESULTADOS E DISCUSSÃO – PARTE 3: ESTUDO DA REAÇÃO DE RWGS POR DRIFTS <i>IN SITU</i>	145
8.1	TESTES DE DRIFTS <i>IN SITU</i> DA REAÇÃO DE RWGS: CATALISADORES PREPARADOS POR COPRECIPITAÇÃO SOBRE O SUPORTE	145
8.1.1	<i>Catalisador F₁₅A^{CP}</i>	<i>145</i>
8.1.2	<i>Catalisador C₁₀A^{CP}</i>	<i>150</i>
8.1.3	<i>Catalisador F₁₅C₁₀A^{CP}</i>	<i>154</i>
8.2	TESTES DE DRIFTS <i>IN SITU</i> DA REAÇÃO DE RWGS: CATALISADORES PREPARADOS POR IMPREGNAÇÃO	158
8.2.1	<i>Catalisador F₁₅Ce₅A^{SQ}</i>	<i>158</i>
8.2.2	<i>Catalisador C₁₀Ce₅A^{SQ}</i>	<i>162</i>
8.2.3	<i>Catalisador F₁₅C₁₀Ce₅A^{SQ}</i>	<i>165</i>
8.3	ESTUDO DA HIDROGENAÇÃO DE CO POR DRIFTS <i>IN SITU</i>	168
8.4	CONCLUSÕES PARCIAIS	172
9	RESULTADOS E DISCUSSÃO – PARTE 4: AVALIAÇÃO DA HIDROGENAÇÃO DE CO₂ A MEOH VIA RWGS (CAMERE)	173
9.1	CONCLUSÕES PARCIAIS	181
10	CONCLUSÕES GERAIS	182
11	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	184
12	REFERÊNCIAS	185
	APÊNDICE A- CARACTERIZAÇÃO DO CATALISADOR F₁₅C₁₀A^{SQ}	195

APÊNDICE B- MÉTODO DE DETERMINAÇÃO ESPECTOFOTOMETRICA DO COBRE POR ETILENODIAMINA DESENVOLVIDO POR TOMIC E BERNARD (1962)	196
APÊNDICE C – MICROGRAFIAS DOS CATALISADORES	198
APÊNDICE D- DENSIDADE TEÓRICA DOS CATALISADORES.....	210
APÊNDICE E- MAPEAMENTO DAS MICROGRAFIAS	211
APÊNDICE F- ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA PÓS-TESTE DOS SUPORTES.....	212
APÊNDICE G- OTIMIZAÇÃO DAS MELHORES CONDIÇÕES DE DRIFTS IN SITU PARA REAÇÃO DE RWGS	213
APÊNDICE H- ESTUDO DA HIDROGENAÇÃO DE CO POR DRIFTS IN SITU	216

1 INTRODUÇÃO

O aumento progressivo da concentração de dióxido de carbono (CO₂) na atmosfera vem ocasionando severas mudanças climáticas e acidificação dos oceanos. A emissão de CO₂ na atmosfera ocorre principalmente pela utilização de combustíveis fósseis ricos em carbono no processo de urbanização, industrialização e em avanços tecnológicos. Segundo a National Oceanic and Atmospheric Administration (2023) a concentração de CO₂ na atmosfera aumentou de 280 ppm, antes da revolução industrial, para 424 ppm em 2023.

Sendo assim, pesquisas vêm sendo desenvolvidas no intuito de destinar o CO₂ para fins mais sustentáveis, por exemplo, através da ativação do CO₂ produzido diretamente das correntes industriais e sua conversão em produtos de maior valor agregado. Entretanto a ativação do CO₂ possui limitações, visto que é uma molécula com baixa reatividade. Nesse contexto a reação de *shift* reverso (RWGS - CO₂(g) + H₂(g) ⇌ CO(g) + H₂O(l)) surge como uma reação relevante e promissora para ativação do CO₂ e obtenção de monóxido de carbono (CO). O CO é uma molécula quimicamente muito ativa e com alto potencial energético, desse modo, a produção de CO pode ser empregada como etapa intermediária para facilitar a conversão de CO₂ em produtos de maior interesse, como metanol, dimetil éter (DME), hidrocarbonetos e gás de síntese (SU *et al.*, 2017).

A reação de RWGS tem interesse científico significativo principalmente devido à sua capacidade de obter gás de síntese (H₂+CO), esta mistura gasosa encontra aplicações em vários domínios industriais, como na produção de álcool e amônia, bem como, na Síntese Fischer-Tropsch (FTS) em refinarias, que converte o gás de síntese em hidrocarbonetos (parafinas, olefinas) e compostos oxigenados (VILLORA-PICÓ *et al.*, 2024).

O metanol, por exemplo, é majoritariamente produzido a partir do gás de síntese (CO+H₂), que por sua vez, pode ser obtido através da reação de RWGS como uma alternativa mais sustentável que os processos convencionais empregados na produção do gás de síntese, como a queima do carvão. Esta rota de obtenção do metanol a partir da hidrogenação do CO₂ via RWGS é chamada de CAMERE (Carbon Dioxide Hydrogenation to Form Methanol via a Reverse-Water-Gas-Shift Reaction) e foi proposta inicialmente devido à baixa

conversão de CO₂ durante o processo de hidrogenação direta de CO₂ a metanol (ANINIC, TROP, GORICANEC, 2014; MA *et al.*; 2009).

A reação de RWGS ($\text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$) é endotérmica e não espontânea ($\Delta H_{298\text{K}} = 41.2 \text{ kJ.mol}^{-1}$, $\Delta G_{298\text{K}} = 28.6 \text{ kJ.mol}^{-1}$), sendo necessárias temperaturas elevadas para atingir altas conversões e suprimir reações paralelas e simultâneas indesejadas, como a metanação, a reação de *shift* (WGS) e a reação de Boudouard (SENGUPTA *et al.*, 2019). Trata-se de uma reação termodinamicamente possível, mas que requer o uso de catalisadores capazes de acelerar a aproximação da conversão de equilíbrio. Assim, é importante desenvolver catalisadores ativos e garantir que o CO seja produzido com o rendimento máximo permitido (ZHENG *et al.*, 2017).

Nesse sentido a reação de RWGS foi estudada a partir de catalisadores à base de Fe, Cu, Ce e Al visando o desenvolvimento de catalisadores ativos que favoreçam o aumento da conversão de CO₂ e rendimento a CO. Para tal, foram investigadas as melhores condições reacionais, além de possíveis mecanismos para a reação, e por fim, foi realizada uma avaliação exploratória do potencial do catalisador desenvolvido na hidrogenação do CO₂ a metanol via RWGS (CAMERE)

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo geral dessa tese é preparar e avaliar catalisadores à base de Fe, Cu, Ce e Al para a reação de *shift* reverso (RWGS), visando à ativação do CO₂ para obtenção de CO.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Desenvolver métodos de preparo de catalisadores de Fe, Cu, Al, com diferentes teores de Cu, usando Ce como promotor
- Avaliar a atividade dos catalisadores (conversão, rendimento, seletividade, desativação) na reação de RWGS sob diferentes condições experimentais, em reator de fluxo contínuo.
- Investigar o mecanismo da reação de RWGS sobre catalisadores selecionados por drifts *in situ*.
- Avaliar de forma exploratória o potencial do catalisador desenvolvido na hidrogenação do CO₂ a metanol via RWGS (CAMERE).

3 ESTADO DA ARTE

3.1 CO₂: MEIO AMBIENTE, POTENCIAL ENERGÉTICO E APLICAÇÃO INDUSTRIAL

A crescente emissão do dióxido de carbono (CO₂) na atmosfera vem atingindo níveis alarmantes ao longo dos anos. Isto acarretou o agravamento de problemas ambientais, como aquecimento global, acidificação dos oceanos e mudanças climáticas.

Nos tempos pré-industriais a concentração de CO₂ foi estimada em 280 ppm. Anos após a revolução industrial essa concentração aumentou para 400 ppm em 2013, e como consequência, acarretou a elevação da temperatura média mundial em 1,5°C (INTERNATIONAL ENERGY AGENCY, 2020). Segundo a National Oceanic and Atmospheric Administration (2023) a concentração de CO₂ atmosférico apresentou no ano de 2023 um valor preocupante de 424 ppm e caso não haja mudanças severas para redução dessa emissão, a previsão é de 570 ppm de CO₂ até ao final do século XXI.

Controlar a quantidade de emissões dos gases estufa e, conseqüentemente, mitigar o aquecimento global e os problemas climáticos relacionados é considerado uma tarefa mundial. A primeira reunião que agregou diversas nações para tratativa do tema foi a Convenção das Nações Unidas sobre Alterações Climáticas (UNFCCC) em 1992, em sequência houve o importante Protocolo de Quioto em 1997, que foi ratificado pelo Acordo de Paris em 2016. Essas convenções estabeleceram medidas e metas para redução da emissão dos gases estufa e mitigação das consequências no meio ambiente, dentre estas metas, propuseram um tratado para limitar o aquecimento global a menos de 2°C, de preferência a 1,5°C (KIM *et al.*, 2022)

As consequências do aumento da temperatura global superior a 1,5°C são graves e extensas, conforme previsto no relatório do Painel Intergovernamental sobre Alterações Climáticas (IPCC) de 2022. Desse modo, os impostos cobrados aos países pelas emissões de CO₂ e as consequências econômicas das alterações climáticas (avaliadas numa perda de 31 mil milhões de dólares em 2017) são também um incentivo para tomar medidas destinadas a reduzir as emissões líquidas de CO₂ (ATEKA *et al.*, 2022)

Embora sejam necessárias ações imediatas e intensas para atingir a meta estabelecida pelo Acordo de Paris, as aplicações práticas que sejam capazes de reduzir o CO₂ em grande escala estão longe de serem realizáveis, e muitos países ainda estão conduzindo pesquisas e procurando a opção certa para enfrentar a crise climática (KIM *et al.*, 2022).

Um dos desafios para atingir as metas de redução da emissão de CO₂ está na diminuição do uso dos combustíveis fósseis para geração de energia. Os combustíveis fósseis representam cerca de 80% da matriz energética mundial, entre carvão, petróleo e gás natural, conforme Figura 1 (EPE, 2020). O interesse em fontes mais limpas de geração de energia, como solar, eólica vem crescendo e serve como alternativa para mudança gradual da matriz energética mundial e consequente redução de emissão de CO₂ (INTERNATIONAL ENERGY AGENCY, 2020).

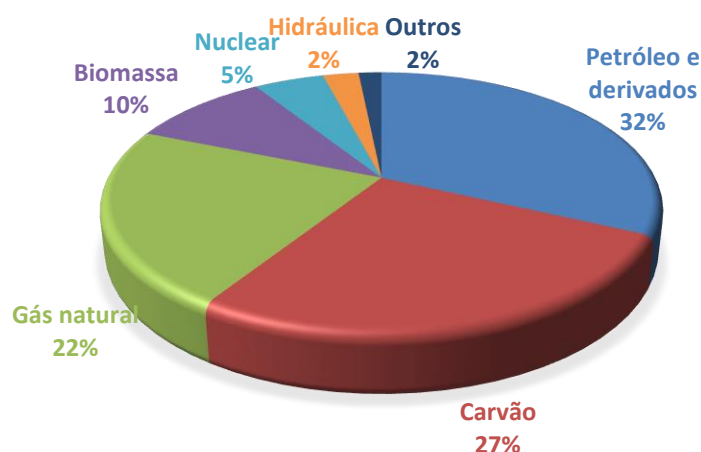


Figura 1. Matriz energética mundial
Fonte: Adaptado da EPE (2020)

Associado a ações de redução da emissão de carbono é necessário medidas para mitigação dos efeitos da emissão do CO₂ produzido diariamente nos processos industriais e de geração de energia, para que o CO₂ liberado nestes processos não retornem à atmosfera. Nesse sentido, a ativação do CO₂ produzido diretamente das correntes industriais e de centrais elétricas, e sua conversão em produtos de maior valor agregado torna-se uma alternativa atrativa e promissora. O CO₂ reciclado pode ser utilizado para a produção de produtos químicos e combustíveis de interesse comercial, visto que, a procura por esses produtos é tão elevada que viabiliza utilizar quase todo o

CO₂ emitido pelos processos industriais e centrais elétricas em todo o mundo, e enfim contribuir significativamente para a solução do problema do CO₂. A Figura 2 esboça um estudo realizado por Bahmanpour, Signorile e Krocher (2021) em que os autores estimam a capacidade de utilização de CO₂ em diversos ramos industriais.

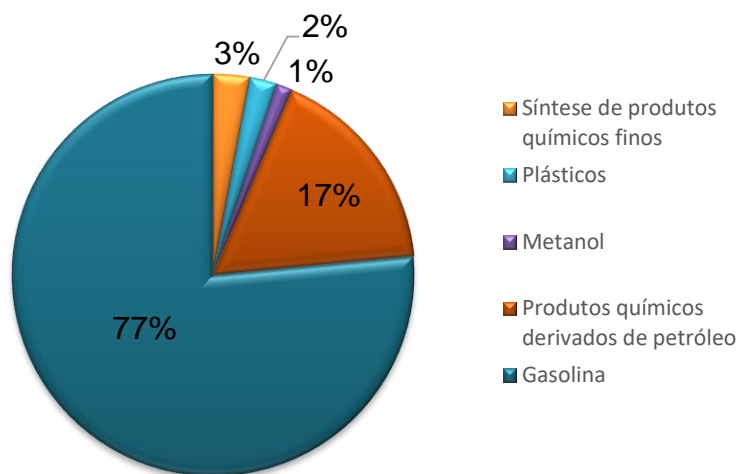


Figura 2. Capacidade de utilização de CO₂ para diversos setores industriais
Fonte: Adaptado de BAHMANPOUR; SIGNORILE; KROCHER (2021)

O potencial do uso de CO₂ em combustíveis para transporte é bastante relevante. Observa-se na Figura 2 que a produção de gasolina tem um potencial de uso de CO₂ de 77%, desse modo, o emprego do CO₂ na produção da gasolina torna o uso deste combustível mais sustentável. De forma gradual os combustíveis para o transporte devem ser substituídos por fontes de energia limpa, como eletricidade, H₂ e/ou empregando o CO₂ de forma direta e indireta no processo.

No entanto, apesar da grande capacidade de utilização do CO₂ em diversos ramos industriais, seu uso ainda é muito limitado e representa apenas 0,5% do total das emissões dos gases estufa (MIKKELSEN; JORGENSEN; KREBS, 2010). Na Figura 3, um gráfico de barras mostra a quantidade de CO₂ utilizada anualmente para diferentes aplicações químicas. Observa-se que a maioria é empregada na conversão de produtos químicos como ureia, ácido salicílico, carbonatos inorgânicos e orgânicos cíclicos, ou usado como aditivo na síntese de metanol.

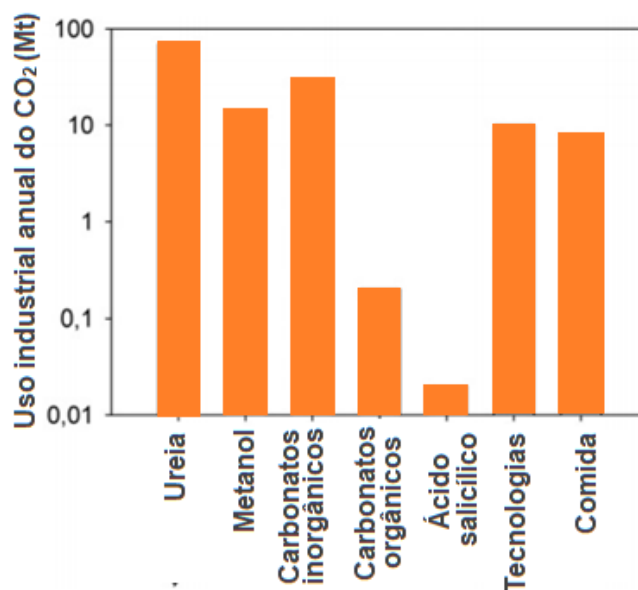


Figura 3. Uso industrial do CO₂ por ano em diferentes aplicações
 Fonte: Adaptado de MIKKELSEN; JORGENSEN; KREBS (2010)

Na indústria alimentícia, devido às suas propriedades físicas, o CO₂ é usualmente adicionado em bebidas gaseificadas, bem como, no setor tecnológico, é empregado na recuperação avançada de óleo e em seu estado supercrítico como fluido tecnológico para aplicações em reações como solventes. Além disso, por ser pouco reativo e seguro, também é usado como um gás de proteção (nas indústrias química ou siderúrgica, na preservação de alimentos, na soldagem) e como extintor de incêndio. Em estado sólido, é empregado na área de refrigeração, especialmente em vagões refrigerados e reboques para substituir o uso de CFCs (MIKKELSEN, JORGENSEN, KREBS, 2010). Ainda assim o uso industrial do CO₂ é limitado, diante do seu potencial como matéria-prima.

3.1.1 Propriedades de ligação e ativação do CO₂

O motivo para o número limitado de processos industriais utilizando o CO₂ como matéria-prima ocorre por ser uma molécula com baixa reatividade. Possui grande estabilidade química, com alta energia de ionização (13,79 eV) e força de ligação C=O (192 kcal.mol⁻¹) que resulta em alta estabilidade termodinâmica e relativa inércia cinética (GUNASEKAR *et al.*, 2016). Além disso, a energia livre de formação de Gibbs do CO₂ ($\Delta G^0 = -394 \text{ kJ.mol}^{-1}$) é muito inferior à dos possíveis produtos de sua transformação. Conseqüentemente, os desafios dos

processos para esta transformação são muito exigentes, entre eles: i) a utilização de alta temperatura e/ou pressão para reduzir a estabilidade do CO₂; ii) a intervenção de sítios ativos de catalisadores, organismos ou espécies biológicas capazes de ativar as reações envolvidas; iii) além de tecnologias de ativação do CO₂, como por exemplo, a hidrogenação, visto que, a redução da molécula de CO₂ é facilitada por doadores de elétrons de alta energia, como o H₂ (ATEKA *et al.*, 2022). Tendo em vista que o H₂ apresenta energia livre de Gibbs ($\Delta G^\circ=0$) maior que a do CO₂, a ativação do CO₂ via hidrogenação é, portanto, favorável (ZHOU *et al.*, 2017).

O diagrama de orbital molecular do CO₂ (Figura 4) foi adaptado do trabalho de Paparo e Okuda (2017) e visa demonstrar como a presença do orbital LUMO, com baixa energia e alta afinidade eletrônica é adequado para aceitar os elétrons do H₂ facilmente. As ligações σ são constituídas por orbitais $3\sigma_g$ e $2\sigma_u$. Os dois orbitais moleculares $1\pi_u$ duplamente ocupados são perpendiculares entre si e ao eixo molecular, formando as ligações π . Os orbitais $4\sigma_g$, $3\sigma_u$ e $1\pi_g$ são orbitais não ligantes totalmente ocupados e correspondem aos pares isolados dos átomos de oxigênio. O HOMO é $1\pi_g$, e o LUMO é $2\pi_u$, que tem uma energia notavelmente baixa quando comparado com COS e CS₂. A redução do CO₂ adiciona elétron(s) ao $2\pi_u$ LUMO, que se torna energeticamente mais favorecido do que $1\pi_g$ em uma geometria molecular curvada. Isto explica em muitos casos o seu desvio da linearidade quando o CO₂ é coordenado em centros metálicos.

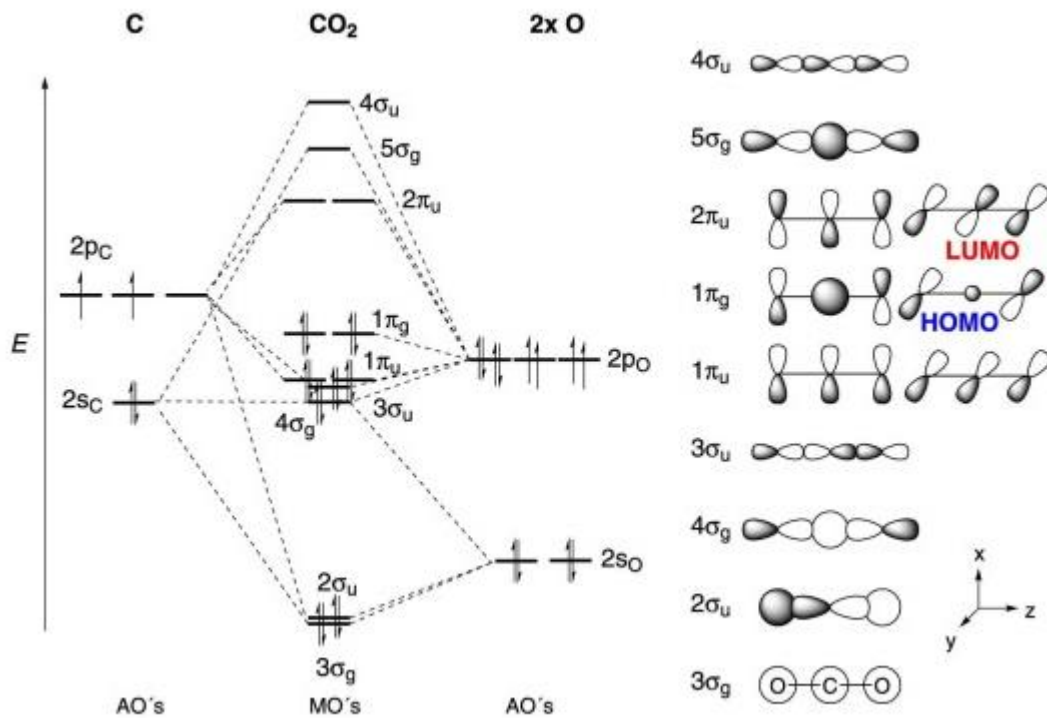
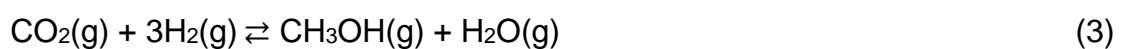


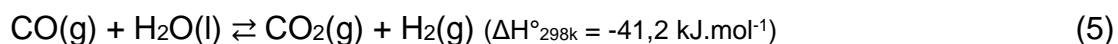
Figura 4. Diagrama de orbital molecular para o CO₂ adaptado de Paparo e Okuda (2017) (AO: orbital do átomo; MO: orbital molecular. As energias dos MOs ocupados foram derivadas experimentalmente pelos autores, assim como o LUMO foi estimado através de experimentos com CO₂)
 Fonte: Adaptada de PAPANO e OKUDA (2017)

A redução catalítica de CO₂ com H₂ é importante, pois essa reação permite o acesso a produtos valiosos, como ácido fórmico (Equação 1), metano (Equação 2), metanol (Equação 3), monóxido de carbono (Equação 4), dentre outros (YANG *et al.*, 2018). Um dos processos mais promissores na hidrogenação de CO₂ é a sua conversão em CO, conhecida como a reação de *shift* reverso (RWGS-Equação 4). Esta reação pode ser explorada como uma etapa preliminar para diversas reações baseadas na química do CO (SENGUPTA *et al.*, 2019).



3.2 REAÇÃO DE *SHIFT* (WGS)

O conhecimento da reação direta de *shift* (WGS-Equação 5) precede o estudo da reação reversa, *shift* reverso (RWGS), visto que, se trata de uma reação extensivamente pesquisada ao longo dos anos na literatura e que possibilita o conhecimento da termodinâmica e cinética da reação reversa.



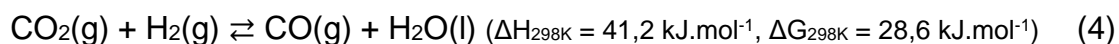
A reação de *shift* é principalmente utilizada na indústria para incremento do gás hidrogênio na corrente gasosa de algumas plantas industriais, como por exemplo, para produção de amônia (LEVALLEY, RICHARD, FAN, 2014). A reação é moderadamente exotérmica ($\Delta H^\circ_{298\text{k}} = -41,2 \text{ kJ.mol}^{-1}$), assim maiores conversões de CO são alcançadas em menores temperaturas e a constante de equilíbrio (K) diminui com aumento da temperatura. Nesse sentido a reação de *shift* é geralmente conduzida em duas etapas (com temperaturas distintas) em processos industriais para reduzir as limitações termodinâmicas.

A primeira etapa, conhecida como *shift* de alta temperatura (HTS), entre 300-400°C, objetiva obter maiores conversões de CO e trabalha com catalisadores de óxido de ferro dopados com cromo e cobre, de composição igual a Fe-Cr(Cu)-SiO₂. Devido a temperatura em que é operado o HTS, o equilíbrio da reação não é favoravelmente deslocado para os produtos. Entretanto, nesta condição o catalisador HTS tem alta eficiência, sendo o equilíbrio alcançado rapidamente (RHODES, HUTCHINGS, WARD, 1995).

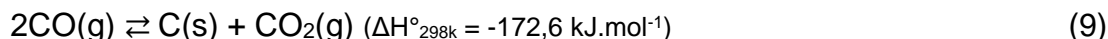
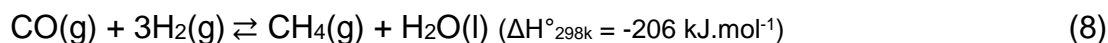
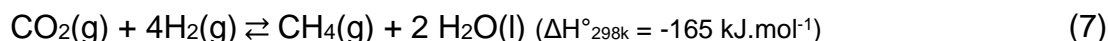
A segunda etapa, conhecida como *shift* de baixa temperatura (LTS), entre 200-250°C, objetiva obter maior seletividade a H₂ e trabalha com catalisadores a base de óxidos de cobre, zinco e alumínio (CuO-ZnO-Al₂O₃). No LTS a seletividade a H₂ está sendo favorecida pela redução da temperatura da reação, assim como, a catalisador LTS favorece a cinética em direção a produção de H₂ de forma seletiva. Em resumo, o HTS favorece maiores conversões de CO, enquanto que o LTS aumenta a seletividade ao produto de interesse (H₂) (LIMIN et al., 2023)

3.3 REAÇÃO DE *SHIFT* REVERSO (RWGS)

A reação de *shift* reverso (RWGS) é a conversão catalítica de CO₂ em CO e H₂O, utilizando hidrogênio, conforme Equação 4.



Para que a reação de *shift* reverso seja favorecida é necessário dentre outros fatores, principalmente o controle termodinâmico do processo. Por ser uma reação endotérmica ($\Delta H_{298\text{K}} = 41.2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) é favorecida a altas temperaturas. Com a redução da temperatura ocorre a preferência por outras reações exotérmicas colaterais e indesejadas, como: a reação direta de *shift* (WGS, Equação 6), as reações de metanação que é o principal produto secundário da reação de RWGS (Equação 7 e 8) e a reação de Boudouard (Equação 9). A inibição dessas reações é importante para aumentar a seletividade a monóxido de carbono. A reação de Boudouard por exemplo é indesejada, pois produz carbono que é depositado na superfície do catalisador e pode ocasionar o bloqueio dos sítios ativos e, assim, à sua possível desativação (BENNY, 2010).



A reação de RWGS é não espontânea com $\Delta G^0_{298\text{K}} = 28,6 \text{ KJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Sendo assim, o aumento da temperatura eleva os valores das constantes de equilíbrio (K) da reação e conseqüentemente diminui o valor de ΔG , favorecendo a reação no sentido da formação de produtos, até atingir o equilíbrio termodinâmico. Kaiser *et al.* (2013) analisaram a composição de equilíbrio termodinâmico dos gases produtos da reação RWGS de acordo com a Figura 5. Na temperatura de reação inferior a 600°C, o metano é o produto dominante, enquanto o produto CO se torna proeminente quando a temperatura de reação está acima de 700°C.

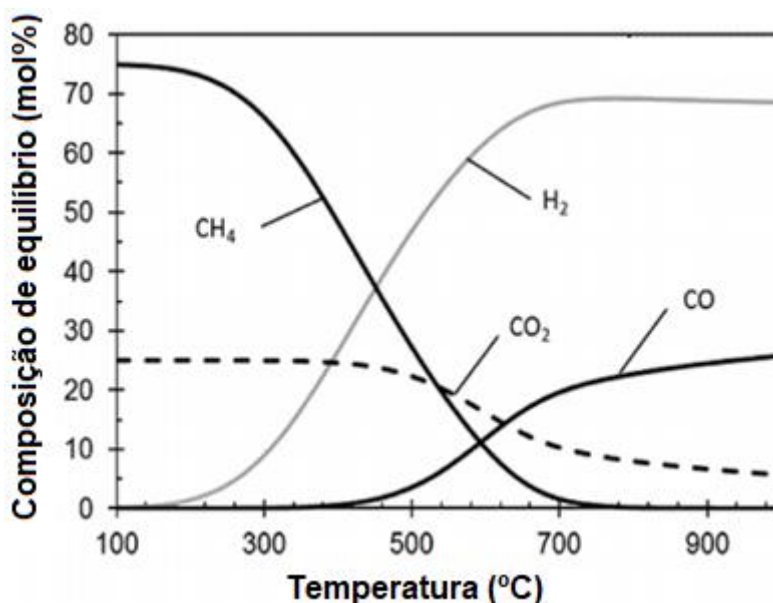


Figura 5. Composição de equilíbrio termodinâmico dos gases produtos de RWGS (0,1 MPa, H₂/CO₂=3:1)
 Fonte: Adaptado de KAISER *et al.* (2013)

3.3.1 Condições reacionais na reação de RWGS

O papel das condições reacionais (pressão, temperatura, relação H₂/CO₂) na reação de RWGS é importante para alcançar uma extensão aceitável da reação e distribuição adequada dos produtos (ATEKA *et al.*, 2022).

Um trabalho realizado por Yang *et al.* (2020) confirma o comportamento termodinâmico da RWGS abordado no tópico anterior. Os autores utilizaram o software ChemCad® da ChemStations para observar os limites termodinâmicos da reação RWGS em uma dada faixa de temperatura, por meio da equação de estado de Soave-Redlich-Kwong e em sequência compararam com os dados experimentais.

Claramente, a conversão de CO₂ aumenta constantemente com temperatura de reação em todas as amostras, refletindo a natureza endotérmica da reação RWGS (Figura 6-A). O aumento da temperatura até 600°C eleva o valor de conversão de CO₂ de maneira mais expressiva e, a partir de 650°C, as conversões de equilíbrio são alcançadas, na presença de catalisadores ativos. No entanto, a seletividade da reação a CO alcança valores próximos a 100%, sobre a maior parte dos catalisadores (Figura 6-B). Abaixo de 450°C a presença do metano é mais proeminente (Figura 6-C).

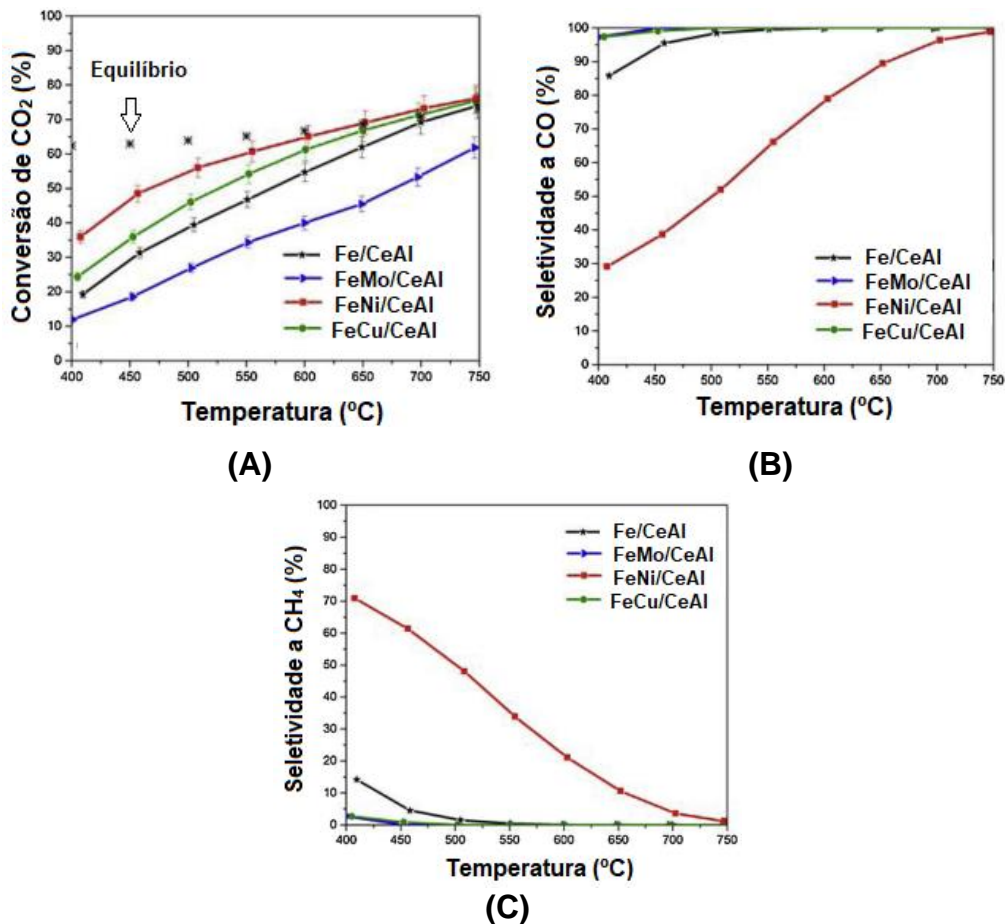


Figura 6. Influência da temperatura na: (A) conversão de CO₂, (B) Seletividade de CO, (C) Seletividade de CH₄ (Temperatura de redução=750°C, F/W(cat)= 30.000 mL.g⁻¹.h⁻¹, H₂/CO₂=4:1).
 Fonte: Adaptada de YANG *et al.* (2020)

Outra condição reacional importante para otimização da reação de RWGS é a razão H₂/CO₂. Espera-se que o aumento da razão H₂/CO₂ gere uma elevação nas conversões de CO₂, devido a maior quantidade de H₂ disponível para associar ao centro metálico e conseqüentemente reagir com o CO₂. Zuang *et al.*, (2019) verificaram variações de diversas condições reacionais na reação de *shift* reverso em catalisadores a base de Ru, Cu e ZnO, dentre elas a razão H₂/CO₂. A Figura 7 representa o estudo da relação conversão *versus* razão H₂/CO₂ realizada pelos autores. Nota-se que o aumento da razão H₂/CO₂ aumenta a conversão de CO₂.

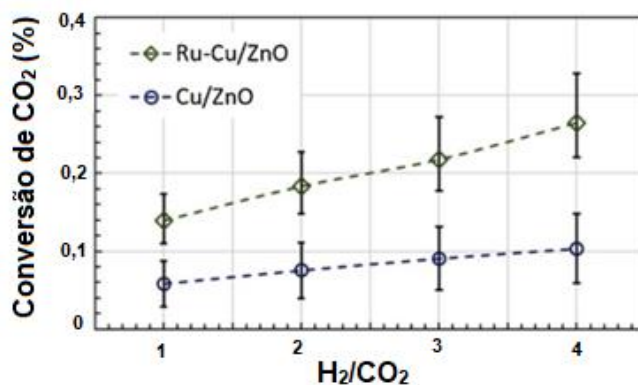


Figura 7. Influência da conversão de CO₂ com aumento da razão H₂/CO₂ (P=45psi, F/W= 90,000 mL.g⁻¹.h⁻¹, Temperatura de reação= 450 °C)
 Fonte: Adaptado de ZUANG *et al.*, (2019)

A velocidade espacial é uma medida que relaciona a vazão total dos reagentes com a massa de catalisador (F/W) em mL.g⁻¹.h⁻¹ e caso a densidade do catalisador seja considerada, é chamado de GHSV e dado em h⁻¹. Uma das limitações da reação de *shift* reverso é a baixa velocidade espacial necessária para alcançar alto desempenho. Esta situação envolve altos volumes de reatores, o que por sua vez adiciona custos de capital ao processo. E caso se mantenha os volumes de reatores mais altos, ainda assim os fluxos de gases serão relativamente baixos para manter o GHSV, o que favorece a influência de efeitos difusionais. Nesse sentido, buscam-se sempre catalisadores ativos que apresentem alto desempenho com baixos volumes de reatores e velocidades espaciais relativamente mais altas, não favorecendo os fenômenos de transporte.

Pérez *et al.* (2017) verificou a influência da velocidade espacial na reação de RWGS. A Figura 8 apresenta as conversões de CO₂ e seletividade de CO e CH₄ do catalisador Fe-Cu-Cs/Al₂O₃. Conforme esperado o melhor desempenho em termos de conversão de CO₂ foi alcançado para a menor velocidade espacial (6250 mL.g⁻¹.h⁻¹), com uma ligeira redução de conversão em 12500 e 25000 mL.g⁻¹.h⁻¹, respectivamente. A partir da temperatura de reação de 650°C, os equilíbrios de conversão de CO₂ são atingidos. No que tange à seletividade de CO e CH₄ nas diferentes velocidades espaciais estudadas pelos autores, nota-se que em 12.500 e 25.000 mL.g⁻¹.h⁻¹ a seletividade de CO permaneceu aproximadamente constante em 100%. Porém, quando a velocidade espacial foi reduzida para 6250 mL.g⁻¹.h⁻¹ houve uma ligeira redução na seletividade de CO

e um aumento complementar na seletividade de CH₄ em baixas temperaturas. Desse modo, os autores concluíram que o menor tempo de contato favoreceu a produção de CH₄ em baixas temperaturas.

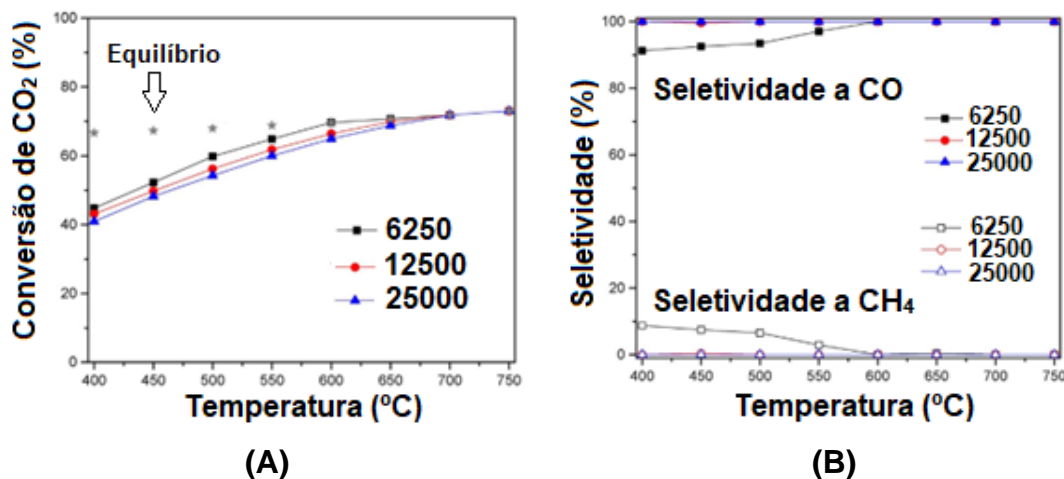


Figura 8. (A) Influência do F/W(cat) na conversão de CO₂ para catalisador Fe-Cu-Cs/Al₂O₃ (B) Influência do F/W(cat) na seletividade a CO e CH₄ para catalisador Fe-Cu-Cs/Al₂O₃ (6250, 12500, 25000 mL.g⁻¹.h⁻¹, H₂/CO₂ = 4:1)

Fonte: Adaptada de PÉREZ *et al.* (2017)

Através de uma análise comparativa do rendimento de CO nos trabalhos de Pérez *et al.* 2017 **(1)** e Sengupta *et al.* 2019 **(2)** foi possível verificar a influência de diferentes condições reacionais sob um mesmo catalisador de Fe/Al₂O₃, conforme Tabela 1. Observa-se um rendimento a CO superior do catalisador **(1)**. Este resultado pode ser atribuído em partes pelo maior valor da razão H₂/CO₂, que aumenta as conversões de CO₂. No entanto o valor da velocidade espacial também é maior para o catalisador **(1)** do que para **(2)**, o que teoricamente reduziria a conversão de CO₂. Porém a partir da temperatura de reação de 650°C as conversões de equilíbrio dos catalisadores são alcançadas e as velocidades espaciais não mais afetam o desempenho dos catalisadores. Dessa forma, o fator que pode ter influenciado de forma mais significativa no rendimento de CO foi a razão H₂/CO₂.

Essa análise levou em consideração apenas as condições reacionais, tendo em vista que os catalisadores tem a mesma composição elementar e foram preparados pelo método de impregnação úmida, assim, espera-se que as propriedades físico-químicas sejam semelhantes. No entanto, uma análise mais detalhada dessas propriedades por parte dos autores seria necessária para uma

justificativa mais completa a respeito da diferença tão acentuada no rendimento de CO entre os catalisadores.

Tabela 1. Análise comparativa de rendimento de CO para o catalisador Fe/Al₂O₃ na reação de RWGS

Catalisador	Método de preparação	T (°C)	H ₂ /CO ₂	F/W (mL.g ⁻¹ .h ⁻¹)	Y _{CO} (%)	Referência
Fe/Al ₂ O ₃	Impregnação úmida	650	4:1	12500	60	(1)Pérez <i>et al.</i> 2017
Fe/Al ₂ O ₃	Impregnação úmida	650	3:1	6000	38	(2)Sengupta <i>et al.</i> , 2019

*Y_{CO} = rendimento de CO

*F/W=fluxo total de reagentes/massa do catalisador

3.3.2 Catalisadores na reação de RWGS

A escolha adequada do catalisador é fundamental para o melhor desempenho cinético da reação de RWGS. A Tabela 2 exemplifica alguns catalisadores estudados na literatura e os respectivos valores de conversão de CO₂(X), seletividade a CO(S) e/ou rendimento a CO(Y) na reação de RWGS, com as respectivas condições reacionais.

O interesse pela reação de RWGS tem aumentado nos últimos anos e isso se reflete no aprimoramento e desenvolvimento de novos catalisadores a partir de diferentes composições, conforme pode ser observado na Tabela 2. Percebe que, principalmente em 2022 e 2023, com o aprimoramento dos métodos de preparo tradicionais e desenvolvimento de novos métodos, bem como, com o advento dos conhecimentos sobre as condições reacionais da reação de RWGS, os catalisadores vem melhorando a atividade. No entanto a busca por catalisadores ativos, seletivos e estáveis na reação de RWGS ainda é um grande desafio.

Tabela 2.Desempenho de diferentes catalisadores na reação de RWGS

Catalisador	Condições reacionais			X _{co2} (%)	S _{co} (%)	Y _{co} (%)	Ref.
	H ₂ /CO ₂	T(°C)	F/W (mL.g ⁻¹ .h ⁻¹)				
ZnO	3/1	400 a 700	15000	2 a 61	SR	SR	JOO, JUNG, 2003
Al ₂ O ₃				0 a 28	SR	SR	
ZnO/Al ₂ O ₃				2 a 60	SR	SR	
Fe/Al ₂ O ₃	4:1	400 a 750	12500	22 a 68	91 a 99	20 a 68	PÉREZ <i>et al.</i> , 2017
Fe-Cu/Al ₂ O ₃				38 a 68	91 a 99	34 a 68	
Fe-Cs/Al ₂ O ₃				38 a 68	99	37 a 68	
Fe-Cu-Cs/ Al ₂ O ₃				43 a 68	99	43 a 68	
Ni/Al	4:1	400 a 750	30000	63 a 60	SR a 95	0 a 57	YANG <i>et al.</i> , 2018
Ni/CeAl				62 a 67	SR a 95	0 a 63	
NiFe/CeAl				68 a 70	SR a 95	0 a 66	
NiCr/CeAl				61 a 61	SR a 83	0 a 51	
Fe/Al ₂ O ₃	3:1	450 a 650	6000	SR	SR	13 a 38	SENGUPTA <i>et al.</i> , 2019
Co-Fe/Al ₂ O ₃						28 a 48	
Ni-Fe/Al ₂ O ₃						22 a 42	
Mo ₂ C comercial	4:1	400 a 750	12000	15 a 60	68 a 85	10 a 51	ZHANG <i>et al.</i> , 2019
β- Mo ₂ C				43 a 71	72 a 85	31 a 60	
Cu- Mo ₂ C				38 a 71	85 a 100	32 a 71	
Cs- Mo ₂ C				16 a 67	100 a 95	16 a 63	
Cu-Cs- Mo ₂ C				30 a 75	80	24 a 60	
Ru-Cu/ZnO	4:1	250 a 500	90000	0 a 46	SR	-	ZHUANG <i>et al.</i> , 2019
Cu/ZnO				0 a 17	SR	-	

*SR (sem resposta); * LN (liquid nitrogen CeO₂ promoted by Na); *HT=hidrocalcitas

*Continuação da Tabela 2

Catalisador	Condições reacionais			X _{CO2} (%)	S _{CO} (%)	Y _{CO} (%)	Ref.
	H ₂ /CO ₂	T(°C)	F/W (mL.g ⁻¹ .h ⁻¹)				
Fe/CeAl	4:1	400 a 750	30000	20 a 72	85 a 100	17 a 72	YANG <i>et al.</i> , 2020
FeMo/CeAl				11 a 60	100	11 a 60	
FeNi/CeAl				35 a 75	30 a 100	10 a 75	
FeCu/CeAl				25 a 75	100	25 a 75	
FeO _x /Co ₃ O ₄	7:1	200 a 400	200000	0 a 18	SR	SR	PANARITIS <i>et al.</i> , 2022
Co ₃ O ₄				0 a 12			
FeO _x /Al ₂ O ₃				0 a 1			
Ln-CeO ₂ -10	4:1	550 a 800	360000	5 a 70	SR a 100	SR a 70	LU <i>et al.</i> , 2022
Ln-CeO ₂ -50				5 a 73	SR a 100	SR a 73	
Ln-CeO ₂ - 100				5 a 80	SR a 100	SR a 80	
Ln-CeO ₂ -150				5 a 78	SR a 100	SR a 78	
Ln-CeO ₂ -200				5 a 75	SR a 100	SR a 75	
Cu/CeO ₂	4:1	200 a 600	15060	10 a 70	SR a 100	SR a 70	EBRAHIMI <i>et al.</i> , 2022
CeO ₂ (sintetizado)				10 a 55	SR a 100	SR a 55	
CeO ₂ (comercial)				10 a 45	SR a 100	SR a 45	
Cu/Al ₂ O ₃	1:1	500 a 600	240 000	9 a 16	SR a 100	SR a 16	GIORIA <i>et al.</i> , 2022
Cu ₇₅ Ni ₂₅ /Al ₂ O ₃				17 a 27	98 a 100	17 a 27	
Cu ₅₀ Ni ₅₀ /Al ₂ O ₃				24 a 32	95 a 100	23 a 32	
Cu ₂₅ Ni ₇₅ /Al ₂ O ₃				27 a 37	89 a 93	24 a 35	
Ni/Al ₂ O ₃				28 a 36	49 a 81	14 a 29	
NiRu/CeZr	4:1	200 a 850	24000	3 a 78	0 a 100	SR a 78	MERKOURI <i>et al.</i> , 2022
NiRu/CeAl				3 a 78	0 a 100	SR a 78	

*SR (sem resposta); * LN (liquid nitrogen CeO₂ promoted by Na); *HT=hidrocalcitas

*Continuação da Tabela 2

Catalisador	Condições reacionais			X _{CO2} (%)	S _{CO} (%)	Y _{CO} (%)	Ref.
	H ₂ /CO ₂	T(°C)	F/W (mL.g ⁻¹ .h ⁻¹)				
CuHT1	4:1	400 a 700	30120	35 a 70	SR	30 a 58	ÁLVAREZ-HERNANDEZ <i>et al.</i> , 2023
CuHT2				38 a 70		32 a 60	
CuHT3				28 a 60		20 a 50	
Ni/Al	4:1	200 a 550	60024	0 a 70	0 a 30	21	GONZÁLEZ-CASTAÑO <i>et al.</i> , 2023
NiFe/Al				0 a 80		24	
NiFeK/Al				0 a 45		13,5	

*SR (sem resposta); * LN (liquid nitrogen CeO₂ promoted by Na); *HT=hidrocalcitas

Alguns requisitos estudados na literatura são primordiais para o desenvolvimento de catalisadores ativos, seletivos e estáveis na reação de RWGS, como:

- *Elevada estabilidade térmica*

A endotermicidade da reação de RWGS ($\Delta H_{298K} = 41.2 \text{ kJ.mol}^{-1}$) foi abordada nos tópicos anteriores e ratificam a importância de catalisadores que possuam na sua composição elementos que proporcionem alta estabilidade térmica, afim de reduzir os efeitos de sinterização e desativação. Elementos como Pt, Ru, Ni, Mo, Fe e Al apresentam altos pontos de fusão e suportam reações que empregue temperaturas elevadas. Estes são potenciais elementos para reação de RWGS, como observado na Tabela 2, no entanto apresentam vantagens e desvantagens.

O Ni, por exemplo, apesar de proporcionar estabilidade térmica ao catalisador, é conhecido pelo favorecimento da cinética da reação para maior seletividade a CH_4 (WU *et al.* 2021). No trabalho de Gioria *et al.* (2022) o aumento do percentual de Ni nos catalisadores reduz a seletividade da reação a CO e aumenta a seletividade complementar da reação a CH_4 , este resultado pode ser observado na Tabela 2. Os outros metais como Pt, Ru e Mo também reduzem a seletividade da reação a CO (BAHMANPOUR; SIGNORILE; KROCHER, 2021), além de fazer parte do grupo de metais nobres e de alto custo de aquisição.

Nesse cenário catalisadores à base de Fe e Al apresentam alta estabilidade térmica e redução de custos na preparação. Observa-se na Tabela 3 que os catalisadores com estes elementos na sua composição (Fe, Al) são relevantes para reação de RWGS, visto que, apresentam significativos valores de conversão de CO_2 . Desse modo, estes elementos podem contribuir para preparação de catalisadores ativos.

- *Baixa energia de dessorção de CO*

Nesse quesito a escolha de fases ativas que favoreçam a baixa energia de dessorção do monóxido de carbono da superfície metálica é crucial, pois desse modo ocorre o favorecimento da cinética da reação de RWGS para maior seletividade a CO. Ou seja, durante a reação de RWGS, o CO é formado na superfície dos catalisadores e em sequência é dessorvido como produto final.

No entanto, o CO é apenas um intermediário que é posteriormente hidrogenado em metano, no caso do favorecimento a reação de Sabatier. A força de ligação do CO na superfície das nanopartículas metálicas determina a seletividade ao produto. A forte interação do CO com as nanopartículas resulta na dissociação da ligação CO, o que ajuda na formação de CH₄, enquanto que a fraca interação do CO com as nanopartículas metálicas resulta na dessorção do CO como produto final ou na formação de álcoois e aldeídos (BAHMANPOUR; SIGNORILE; KROCHER, 2021). Uma representação esquemática dessa relação encontra-se na Figura 9

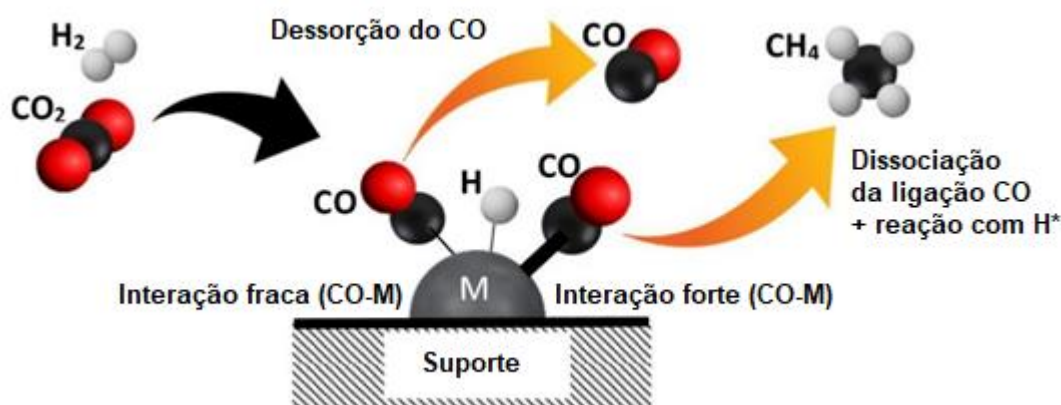


Figura 9. Representação esquemática da relação entre energia de dessorção do CO e formação de CO e CH₄

Fonte: Adaptado de Bahmanpour; Signorile; Krocher (2021)

Alguns metais de transição do grupo 11, como Cu, Ag e Au são conhecidos pela alta seletividade a CO, álcoois e aldeídos devido ao mecanismo de ligação de CO não dissociativo. Isto contrasta com outros metais de transição estudados, como Ni, Pt, Pd e Rh que tendem a formar CH₄ devido à dissociação da ligação CO, seguida pela formação da ligação CH (WANG *et al.*, 2011). A Figura 10 apresenta a relação entre a energia de dessorção de CO de alguns metais.

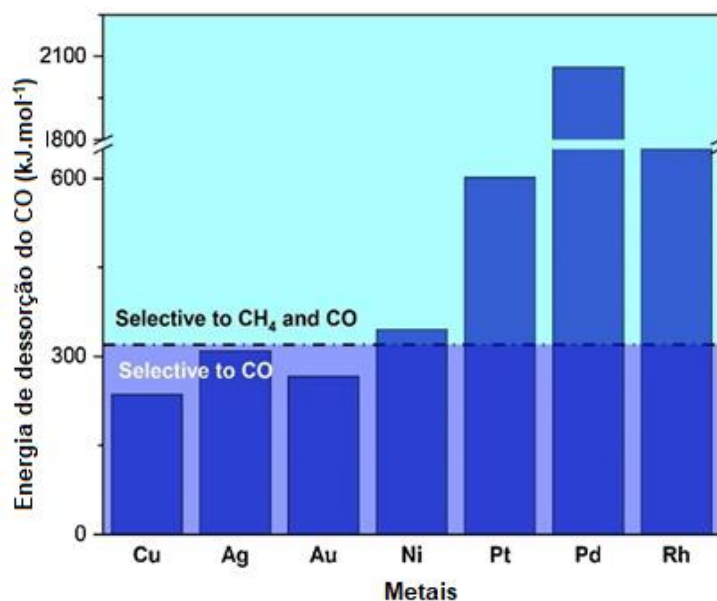


Figura 10. Energias de dessorção de CO calculadas para a superfície (1 1 1) de diferentes metais estudados para a reação de RWGS e metanação.

Fonte: Adaptado de Bahmanpour; Signorile; Krocher (2021)

Dentre os metais com baixa energia de dessorção de CO abordados na Figura 10, o cobre é o mais seletivo a CO e o que apresenta os menores custos para o processo. A principal desvantagem da utilização do Cu na reação de RWGS é a sua baixa estabilidade térmica, o que em geral pode levar à desativação do catalisador nas elevadas temperaturas requeridas pela reação.

- *Natureza do suporte*

Os catalisadores podem ser mássicos ou suportados, esta escolha depende das propriedades que se deseja obter no material. Segundo Zhu *et al.* (2020) os catalisadores metálicos suportados são os principais materiais funcionais para a ativação de moléculas de CO₂, devido aos sítios ativos de alta energia formados em suas interfaces, resultantes da interação metal-suporte moderada.

A função do suporte é servir de base ou estrutura para o componente catalítico, bem como, pode atuar nas propriedades do catalisador com o objetivo de melhorar a atividade, dispersão da fase ativa e estabilidade (CIOLA, 1981). Diferentes suportes podem ser utilizados na composição de catalisadores na reação de RWGS, como, ZnO, CeO₂, SiO₂, Mo₂C, Co₃O₄, carvão ativado, Al₂O₃, dentre outros.

Querido *et al.* (2023) desenvolveram e avaliaram o desempenho de catalisadores de Cu suportados em carvão ativado (CA), nanotubos de carbono (CNT) e em ZnO, na reação de RWGS. Esses catalisadores foram preparados por impregnação. O estudo revelou que os catalisadores suportados por CNT alcançaram um melhor desempenho catalítico quando comparados ao suporte de carvão ativado. Segundo os autores isto ocorreu possivelmente devido à capacidade dos CNTs de adsorção de H₂, transporte de elétrons e dispersão da fase ativa através de sua estrutura mesoporosa. No entanto ao adicionar ZnO aos CNTs na estrutura dos catalisadores à base de Cu (Cu/CNTs–ZnO) houve uma melhoria do desempenho catalítico na reação, atribuído a combinação das propriedades dos materiais de carbono e óxido metálico em compósitos. Este trabalho demonstra como diferentes suportes podem alterar as propriedades dos catalisadores e conseqüentemente o desempenho catalítico na reação de RWGS.

O suporte de CeO₂ tem sido utilizado como promotor na hidrogenação de CO₂ por suas excelentes propriedades redox e alta capacidade de formar vacâncias de oxigênio (Lu *et al.*, 2022). Segundo Ebrahim *et al.*, (2022) a dopagem de óxidos de metais de transição no suporte de CeO₂ pode aumentar a redutibilidade do precursor do catalisador e aumentar a eficiência catalítica do suporte de CeO₂ durante as reações catalíticas. A capacidade de formar vacâncias de oxigênio do suporte de CeO₂ será abordada com mais profundidade no tópico seguinte. As principais desvantagens dos suportes à base de CeO₂ são o elevado custo de aquisição e áreas superficiais relativamente baixas (AGHAMOHAMMADI *et al.*, 2017).

Um recente trabalho realizado por Holder *et al.*, (2023) avalia o efeito de diferentes suportes de óxidos metálicos na atividade de catalisadores de carboneto de molibdênio promovidos por potássio (K–Mo₂C), na reação de RWGS. Foram investigados os efeitos da redutibilidade dos suportes (γ -Al₂O₃, SiO₂, ZrO₂, CeO₂ e MgO), bem como, foi realizado o cálculo DFT para avaliar as energias de adsorção de CO e CO₂. Foi constatado pelos autores que suportes não redutíveis são os mais ativos para a produção de CO, e que o catalisador K–Mo₂C/Al₂O₃ apresentou o maior rendimento de CO na relação tempo/sítio de 55,6 min⁻¹. A Figura 11 apresenta a relação dos diferentes suportes estudados pelos autores com o rendimento de CO na relação tempo/sítio.

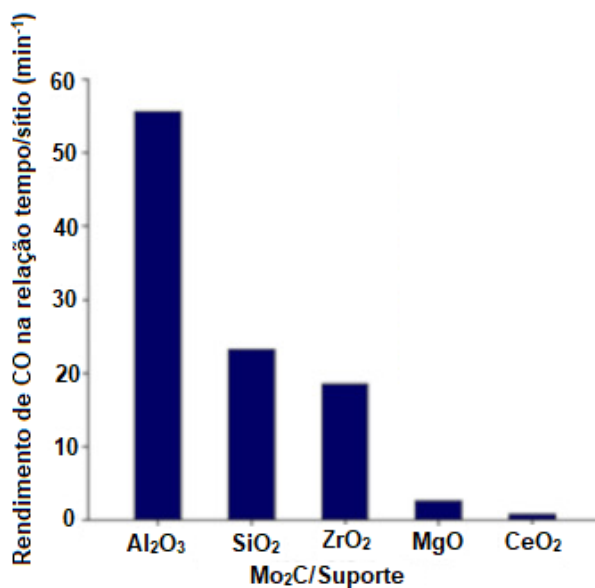


Figura 11. Efeitos de diferentes suportes em catalisador Mo₂C na reação de RWGS
 Fonte: Adaptada de HOLDER *et al.*, (2023)

O suporte de alumina mostra-se interessante para reações de RWGS por apresentar algumas características como: 1) é refratário, desse modo colabora para evitar sinterização térmica e possível desativação do catalisador; 2) Em geral, proporcionam uma interação metal-suporte moderada; 3) aumentam a dispersão da espécie ativa sobre o suporte; 4) Favorece a formação de grupamentos OH na superfície do catalisador, que juntamente com o CO₂ reagem formando espécies intermediárias (formatos, bicarbonatos) que se dissociam formando CO.

As propriedades dos suportes podem ser melhoradas pela formação de estruturas mistas. Yang *et al.*, (2018) e Yang *et al.*, (2020) prepararam catalisadores com estrutura mista de CeO₂ com Al₂O₃. Os autores constataram que a estrutura mista de Al₂O₃-CeO₂ proporcionou ao catalisador alta estabilidade térmica, elevada área superficial ($\cong 160 \text{ m}^2/\text{g}$) e uma boa dispersão da fase ativa. O elevado desempenho catalítico dos catalisadores foi associada em partes pela geração de vacâncias de oxigênio na superfície durante a reação de RWGS. Além disso, a adição de CeO₂ ao Al₂O₃ no suporte promove a redução da acidez do catalisador e favorece a adsorção de CO₂, que é um ácido de Lewis.

A partir dos estudos supracitados fica evidente que a natureza do suporte influencia diretamente no desempenho catalítico na reação de RWGS e deve ser escolhido de acordo com as características da fase ativa.

- *Elevada dispersão dos metais sobre o suporte*

Outra característica importante para a reação de RWGS é a dispersão das espécies ativas sobre o suporte, que está diretamente ligada ao tamanho da partícula. De modo geral quanto menor o tamanho de partícula, maior a dispersão da espécie ativa sobre o suporte e conseqüentemente a atividade é favorecida. O aumento da dispersão desenvolve novas interfaces metal-suporte que gera sítios ativos para quimissorção do CO₂.

Chen *et al* (2016) verificaram a relação: tamanho de partícula *versus* dispersão do metal sobre o suporte *versus* formação CO e CH₄. Os autores prepararam catalisadores de Pt/TiO₂ pelo método de umidade incipiente usando H₂PtCl₆, com variação do tamanho das partículas de Pt. Eles constataram que os catalisadores com partículas pequenas de Pt (0–2 nm) estavam mais dispersos sobre o suporte e favoreceram a formação de CO, enquanto que nanopartículas maiores (2–5 nm) favoreceram a formação de CH₄.

Kopač *et al.* (2020) estudaram a reação RWGS em catalisador de Cu/SrTiO₃. Os autores relataram que a redução do tamanho das nanopartículas de Cu aumentou a dispersão do metal sobre o suporte e conseqüentemente ocasionou um aumento do número de interfaces metal-suporte. A maior formação de interfaces metal-suporte foi associada ao aumento da atividade do catalisador na reação de RWGS, visto que, a formação de CO era favorecida na interface.

Sengupta *et al.*, (2019) observou que a adição de Fe ao suporte de γ -Al₂O₃ pelo método de impregnação, não causou crescimento de partícula, isto sugere que a dispersão de óxidos de ferro sobre o suporte foi homogênea e favoreceu a maior atividade do catalisador. Em corroboração com este resultado, Yang *et al.* (2020) constatou que catalisadores de à base de ferro com diferentes promotores (Mo, Ni, Cu) apresentaram elevada dispersão no suporte CeAl e essa dispersão foi diretamente associada ao aumento da atividade do catalisador.

- *Vacâncias de oxigênio*

A capacidade de formar vacâncias de oxigênio na superfície do catalisador é associada ao aumento da atividade catalítica na reação de RWGS. A mobilidade de oxigênio no retículo é favorecida por estados de oxidação variáveis do metal que formam vacâncias de oxigênio. A capacidade de formar

vacâncias de oxigênio aumenta a atividade do catalisador, pois o CO_2 pode ser adsorvido e ativado nas vacâncias (YANG *et al.*, 2020). Esta característica pode ser obtida pelo desenvolvimento de catalisadores óxidos e pela promoção de óxidos redutíveis no suporte do catalisador.

Nanocompósitos de $\text{CuO}/\text{In}_2\text{O}_3$ com diferentes concentrações de VO (vacâncias de oxigênio) foram sintetizados pelo método sol-gel em diferentes ambientes de síntese (argônio, ar sintético) e aplicados na reação de RWGS. Os nanocompósitos de $\text{CuO}/\text{In}_2\text{O}_3$ preparados em ambiente de argônio exibiram maiores concentrações de VO e rendimento de CO de 85%, enquanto que os catalisadores preparados em ambiente de ar sintético apresentaram menor concentração de VO tiveram rendimento a CO de 63%. Os resultados da análise BET indicaram também que as amostras ricas em VO possuíam maior área superficial do que as amostras pobres em VO. Os autores sugeriram através desses resultados que os catalisadores com maior concentração de VO continham mais sítios ativos para adsorção de CO_2 (DEVI *et al.* 2019)

No trabalho realizado por Konsolakis *et al.* (2019) foi estudado a formação de vacância de oxigênio *versus* Conversão de CO_2 na reação de RWGS. Foi observado pelos autores que os nanobastões de Cu/CeO_2 foram mais ativos na conversão de CO_2 em comparação com os nanocubos de Cu/CeO_2 , pois os nanobastões apresentaram maior quantidade de vacâncias de oxigênio.

Em corroboração com o observado pelos autores no parágrafo anterior em relação ao CeO_2 , Liu, Zhao, Wang (2016) prepararam catalisadores de Ni/CeO_2 pelo método de coprecipitação assistida por polímero (modificado pelos autores) e pelo método de coprecipitação tradicional. Os autores observaram que os catalisadores preparados pelo método de coprecipitação modificado promoveram a incorporação do íon Ni^{+2} ao CeO_2 formando uma a solução sólida de $\text{Ni}_x\text{Ce}_y\text{O}_2$, que por sua vez, produziu um grande número de vacâncias de oxigênio e aumentou a redutibilidade na superfície do CeO_2 . O aumento das vacâncias de oxigênio acarretou na melhora da atividade e estabilidade dos catalisadores preparados pelo método modificado pelos autores na reação de RWGS.

3.3.3 Métodos de preparação dos catalisadores

As principais propriedades dos catalisadores (atividade, seletividade, estabilidade, resistência mecânica e condutividade térmica) estão intimamente ligadas à sua composição e a tecnologia de preparação (FIGUEREDO; RIBEIRO, 1989). Ainda que um catalisador seja preparado pelo mesmo método, porém existam mudanças sutis nas etapas do processo, isto pode resultar em consideráveis alterações nas propriedades do catalisador e conseqüentemente no desempenho cinético da reação.

No decorrer dos anos, diversos métodos vêm sendo estudados na preparação de catalisadores para a reação de RWGS. Sendo que os métodos tradicionais de coprecipitação (ÁLVAREZ-HERNANDEZ *et al.*, 2023; NI *et al.*, 2023; XU *et al.*, 2022); e impregnação (GONZALEZ-CASTAÑO *et al.*, 2023; YADAV *et al.*, 2023; BYEON *et al.*, 2022; GIORIA *et al.*, 2022; MERKOURI *et al.*, 2022; OKEMOTO *et al.*, 2020; YANG *et al.*, 2020) ainda possuem grande importância no cenário atual.

O método de coprecipitação tradicional é empregado para formação de catalisadores mássicos, e consiste basicamente na coprecipitação de soluções aquosas de fases ativas pela adição de um agente precipitante. Esta técnica apresenta vantagens: fácil execução em laboratório, o preparo geralmente ocorre em temperaturas baixas entre 20-90°C e formam materiais com distribuição de tamanho de partículas relativamente estreito (MARTINEZ, 2013). Entretanto apesar da facilidade de execução do método em laboratório, caso as condições de preparação não sejam muito bem controladas (pH do meio, agitação da solução, velocidade de adição do agente precipitante), o coprecipitado apresentará composição heterogênea. Além disso, esse método pode envolver a formação de grande quantidade de efluentes líquidos, o que é ambientalmente indesejável.

O método de impregnação tradicional é empregado para formação de catalisadores suportados, e consiste em um processo relativamente simples e consolidado na literatura, com bons resultados de conversão de CO₂ e seletividade a CO na reação de RWGS. O método resume-se em impregnar o suporte com uma solução do componente ativo, evaporar o solvente e, em seguida, calcinar, a fim de decompor o sal, por fim a fase ativa é depositada no

suporte (superfície interna e externa). A principal objeção da técnica é produzir materiais não uniformes, devido à migração durante a evaporação do material que estava dentro do poro para a superfície (CIOLA, 1981).

Algumas condições de preparação durante o método de impregnação podem influenciar nas propriedades do catalisador, como: tempo de impregnação, concentração do metal no suporte e número de ciclos de impregnação. Para tempos de impregnação muito curtos, a distribuição do metal concentra-se na superfície externa do suporte. Em tempos mais longos ocorre uma melhora na distribuição do metal no interior dos poros. Com relação a concentração do metal e número de ciclos, dificilmente consegue-se impregnar alto teor de metal no suporte em uma única etapa. Para aumentar a concentração do metal no suporte, utilizam-se impregnações sucessivas, ou seja, vários ciclos, até atingir a concentração desejada (SCHAMAL, 2011).

3.3.4 Mecanismos propostos para reação de *shift* reverso

Alguns mecanismos da reação de RWGS vêm sendo estudados nos últimos anos. Porém, dois deles foram investigados extensivamente: O mecanismo redox e o mecanismo associativo. A Figura 12 apresenta um esquema simplificado com as duas vias de reação para ativação de CO₂. O termo catalisador_{vo} representa o catalisador com uma vacância de oxigênio superficial e o catalisador_{intads} se refere ao catalisador com os intermediários adsorvidos, que foram formados por CO₂ e H₂.

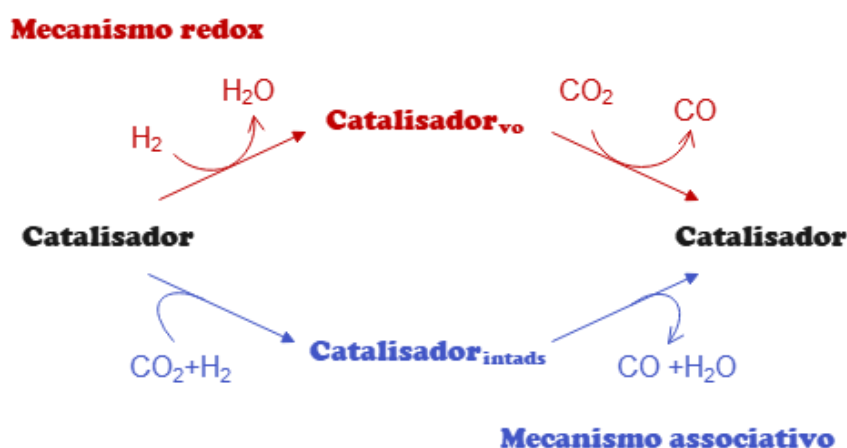
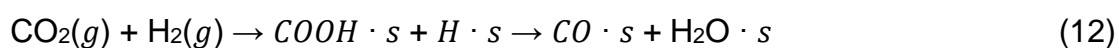


Figura 12. Esquema simplificado dos principais mecanismo da reação de RWGS
 Fonte: Adaptada de ZHU *et al* (2020)

No mecanismo redox, o H₂ não participa diretamente da redução do CO₂, mas reduz a superfície do catalisador para formar H₂O. A superfície do catalisador é, então, regenerada quando o CO₂ libera um dos seus átomos de oxigênio e libera o CO (Equações 10 e 11). No mecanismo associativo, o H₂ reage diretamente com o CO₂ para formar espécies intermediárias superficiais contendo carbono, como carbonato, bicarbonato, formato (HCOO) e carboxila (COOH), seguido por hidrogenação adicional para formar CO e H₂O (Equação 12).



O entendimento atual sobre os mecanismos de reação RWGS baseia-se principalmente no rastreamento da evolução de espécies adsorvidas na superfície do catalisador usando técnicas multi-*in-situ*, métodos de traçadores isotópicos e cálculos DFT (cálculos da teoria funcional da densidade) (SU *et al.*, 2017).

O mecanismo redox apresenta menor incidência na reação de RWGS que o mecanismo associativo, a maior parte dos estudos evidencia a presença de intermediários superficiais adsorvidos, o que sugere um mecanismo associativo para reação (BAHMANPOUR; SIGNORILE; KROCHER, 2021).

No entanto, no trabalho realizado por Loiland *et al.* (2016) o via redox foi predominante em relação ao mecanismo associativo na reação de RWGS, utilizando catalisadores de ferro suportado em alumina (Fe/Al₂O₃ e Fe-K/Al₂O₃). Os autores realizaram experimentos de *gas-switching* (medição das taxas de formação de CO através da alternância entre os fluxos de gás do CO₂ e H₂) e espectros drifts *in situ* e mostraram que intermediários estáveis (formato e, possivelmente, carbonato, bicarbonato e carboxilato) se formaram no catalisador Fe-K/Al₂O₃, mas não no catalisador Fe/Al₂O₃. Os autores sugeriram que o mecanismo redox é a única via de reação para o catalisador Fe/Al₂O₃, enquanto que, o catalisador Fe-K/Al₂O₃ permitiu duas vias de reação ao CO, sendo o mecanismo redox o predominante. O mecanismo associativo foi sugerido como

via concorrente da redox para o catalisador Fe-K/Al₂O₃ devido à presença de um intermediário de superfície estável contendo carbono.

O mecanismo redox na reação de RWGS foi verificado como rota única em catalisadores mássicos de magnetita. Foram realizados experimentos quantitativos de troca de gases em combinação com experimentos de troca isotrópica. Ambos os experimentos sugeriram que o mecanismo redox foi a via de reação dominante para esse catalisador (CHOU; LOILAND; LOBO, 2019). A Figura 13 apresenta o mecanismo redox proposto pelos autores para o catalisador Fe₃O₄

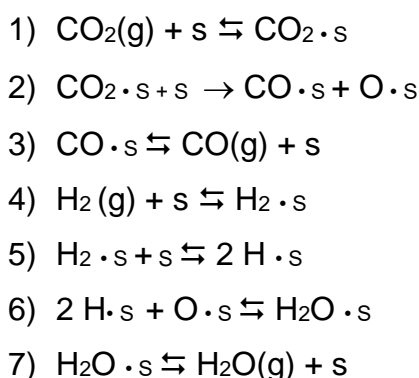


Figura 13. Mecanismo redox para formação de CO proposto por Chou e colaboradores

Fonte: Adaptado de CHOU; LOILAND; LOBO (2019)

Em um trabalho recente realizado por Alvarez-Hernández *et al.* (2023) foi estudado o mecanismo de Cu-hidrocalcitas na reação de RWGS por drifts *in situ*. Os autores propuseram um mecanismo redox cíclico, em que, o Cu²⁺ e os carbonatos da malaquita são parcialmente reduzidos pelo hidrogênio para formar espécies Cu⁺-CO e liberar água. Na etapa seguinte, o Cu⁺ é oxidado pelo CO₂ formando CO e recuperando a estrutura semelhante a Cu²⁺-malaquita para iniciar um novo redox ciclo. A Figura 14 apresenta o esquema do mecanismo proposto por Alvarez-Hernández e colaboradores.

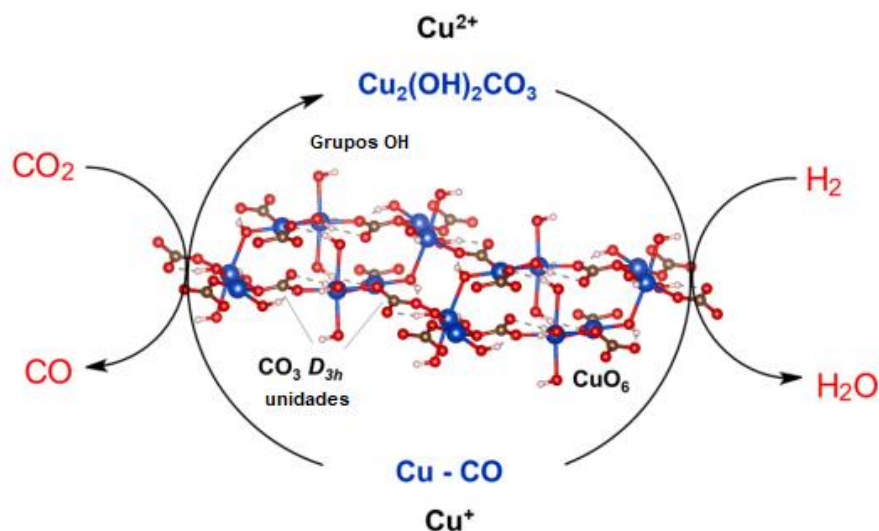


Figura 14. Esquema do mecanismo redox cíclico para reação de RWGS proposto por Alvarez-Hernández e colaboradores
 Fonte: Adaptado de ALVAREZ-HERNÁNDEZ *et al.* (2023)

No que tange ao mecanismo associativo, este apresenta predominância na reação de RWGS em muitos trabalhos, através da formação de diferentes intermediários de superfície. Em um trabalho realizado por Chen *et al.* (2003) foi verificada a predominância do mecanismo de formato na reação de RWGS em catalisadores de Cu/K/SiO₂. O esquema do mecanismo proposto pelos autores está descrito na Figura 15, em que, são formados sítios ativos no Cu⁰, K₂O e nas interfaces entre Cu e K₂O. Inicialmente, o CO₂ pode adsorver tanto no Cu⁰, quanto no K₂O ou na interface Cu-K₂O. O H₂ dissocia-se no Cu⁰ para formar hidrogênio atômico, este se associa com o CO₂-Cu para formar o íon formato, ou formam formatos através do transbordamento (*spillover*) do H^{*} para a superfície dos sítios interfaciais (Cu-K₂O) e K₂O. O Cu ofereceu uma fonte de hidrogênio atômico por *spillover* para converter o CO₂ adsorvido na interface e/ou K₂O para espécies de formato. CO foi formado pela decomposição do formato.

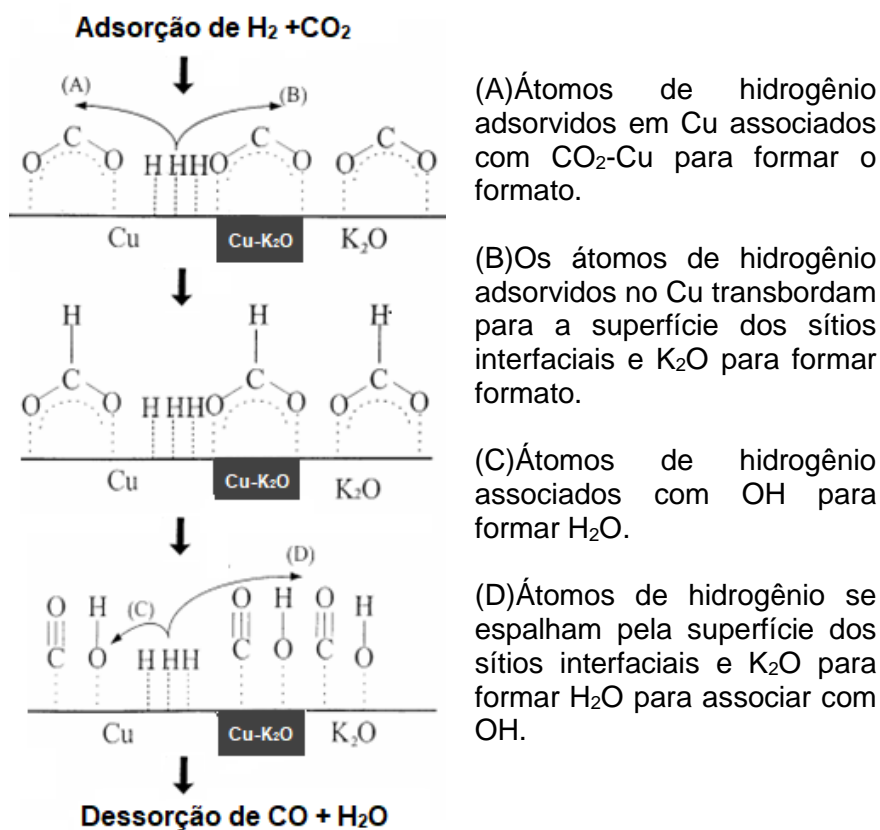


Figura 15. Mecanismo via formatos para formação de CO proposto por Chen e colaboradores

Fonte: Adaptada de CHEN *et al.*, (2003)

Zheng *et al.* (2017) estudaram o mecanismo da reação de RWGS catalisada por clusters Mo₆S₈-TM, sendo TM igual a Pd, Pt ou Ag, através de cálculos da teoria funcional da densidade (DFT). Os autores consideraram o mecanismo associativo como predominante na reação de RWGS, pela formação de 4 espécies intermediárias de superfície: carboxila, formato, fórmico e o formil. Os resultados indicaram que a rota mais desejável foi via carboxila para os catalisadores testados no trabalho.

Um estudo realizado por Bobadilla *et al.* (2018) verificou a influência das hidroxilas superficiais oriundas do suporte de Al₂O₃ no mecanismo da reação de RWGS, em catalisadores de Au/Al₂O₃. Foi observado que os grupos OH participam ativamente da reação para formar espécies de bicarbonato através da reação com CO₂. Em sequência, as espécies de bicarbonato formadas na interface Au-Al₂O₃ reagem com H atômico nas nanopartículas de Au para formar espécies de formato. Os formatos podem se decompor em CO e H₂O ou ser transferidos para outros locais de superfície da Al₂O₃ e permanecer

lá como meros espectadores. Segundo Bahmanpour, Signorile e Krocher (2021) apenas os intermediários que se formam na vizinhança do fornecimento de H⁺, ou seja, na interface metal-suporte, podem contribuir para a reação, e o resto da superfície do catalisador não está envolvido no ciclo catalítico (espectadores). A Figura 16 representa o esquema de mecanismo proposto por Bobadilla e colaboradores.

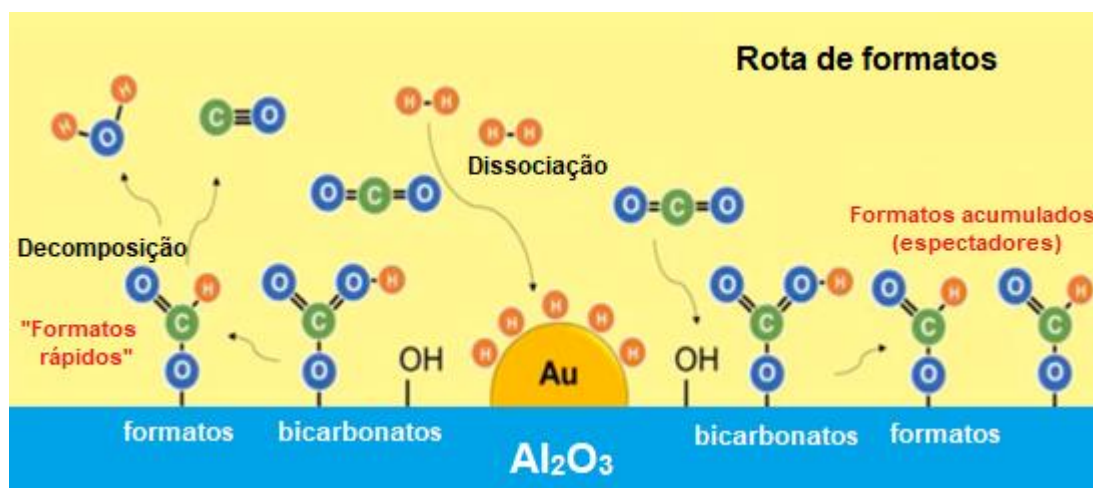


Figura 16. Mecanismo proposto para reação de RWGS em catalisador Au/Al₂O₃ por Bobadilla e colaboradores
 Fonte: Adaptado de BOBADILLA *et al.* (2018)

O mecanismo associativo foi definido como rota única na reação de RWGS por Goguet *et al.* (2004). Os autores usaram uma combinação de espectrometria de massa (MS) e drifts *in situ* durante experimentos de análise cinética transiente isotópica de estado estacionário (SSITKA) para detectar dinamicamente as espécies de superfície sobre o catalisador Pt/CeO₂. Embora os sinais de todos os três tipos de espécies carbonáceas (carbonato, formato e carbonila) tenham sido observados na espectroscopia por drifts *in situ*, os tempos de reação necessários para consumir metade dessas espécies foram determinados como 54±5s, 660±30s, e 48±5s, respectivamente. Em um processo de hidrogenação de CO₂ de passagem única detectado por MS, o tempo de reação necessário para converter uma quantidade equivalente de CO₂ foi de 54±6s, isto confirma que o carbonato domina o intermediário de superfície na formação de CO em vez de formatos ou carbonilas ligadas ao Pt. Um modelo de intermediários de reação ligados à superfície foi mostrado na Figura 17.

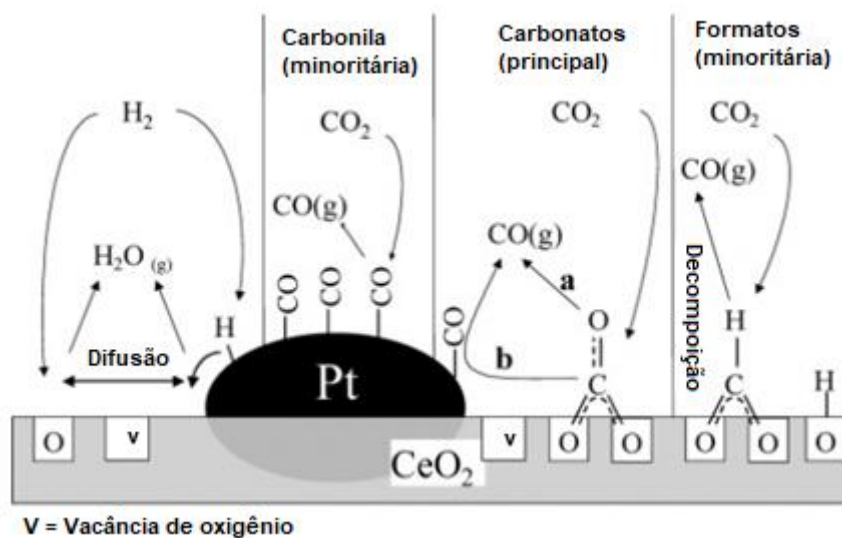


Figura 17. Modelo para o mecanismo da reação RWGS sobre Pt/CeO₂ proposto por Goguet e colaboradores
 Fonte: Adaptada de GOGUET *et al.* (2004)

Lu *et al.* (2022) pesquisou extensivamente os efeitos das vacâncias de oxigênio por testes de drifts *in situ* em catalisadores de CeO₂ dopados com sódio, na reação de RWGS. Segundo os autores as vacâncias de oxigênio aumentaram a formação do grupo hidroxila, que reagiram com as moléculas de CO₂ para formar espécies carbonáticas. As espécies de carbonato reagiram com o hidrogênio para produzir CO através das espécies de formatos intermediários (HCOO⁻). Finalmente, as espécies de formatos foram decompostas em moléculas de CO e água.

Mediante os trabalhos supracitados, observa-se que o mecanismo associativo via formatos é predominante na reação de RWGS. As espécies de formato são formadas imediatamente da reação do CO₂ com o H atômico ou pela decomposição de outras espécies, como o bicarbonato. Apesar do mecanismo redox apresentar menor incidência na literatura como rota única para reação de RWGS, ainda assim, pode funcionar como via secundária ao mecanismo associativo.

3.3.5 Produtos de maior valor agregado obtidos a partir da reação de RWGS

A reação de RWGS tem como objetivo a produção de monóxido de carbono, que é um intermediário importante para a fabricação de produtos químicos de alto valor, incluindo metanol, hidrocarbonetos e olefinas (NOBUHIRO *et al.*, 2016). A vantagem de usar CO como intermediário em vez da hidrogenação direta de CO₂ para hidrocarbonetos superiores é a maior reatividade do CO em comparação com o CO₂, que torna os processos de conversão mais fáceis e menos desafiadores termodinamicamente (JANGAM *et al.*, 2020)

Esta reação tem grande importância principalmente devido à sua capacidade de produzir gás de síntese (H₂+CO), que encontra aplicações em vários domínios, como na produção de álcool e amônia, bem como na síntese Fischer-Tropsch (FTS) em refinarias (Villora-Picó *et al.*, 2024). A síntese de Fischer-Tropsch é um processo exotérmico, que consiste em um conjunto de reações químicas simultâneas, que convertem uma mistura gasosa de H₂ e CO em hidrocarbonetos (parafinas e olefinas) e compostos oxigenados.

Industrialmente, a FTS utiliza a queima do carvão como a principal fonte para produzir gás de síntese, o que corresponde a 69,23% em relação às demais matérias-primas, conforme observado na Figura 18 (BAHMANPOUR; SIGNORILE; KROCHER, 2021). Desse modo, o emprego da reação de RWGS para produzir gás de síntese é uma alternativa promissora, pois contribui para mitigação dos efeitos climáticos causados pela emissão do CO₂ por duas vias:

- i) possibilita o uso das correntes industriais que produzem CO₂ como subproduto para convertê-lo em CO e evitar a liberação na atmosfera;
- ii) evita a produção de gás de síntese pela queima de combustíveis fósseis, como o carvão, que também libera o CO₂.

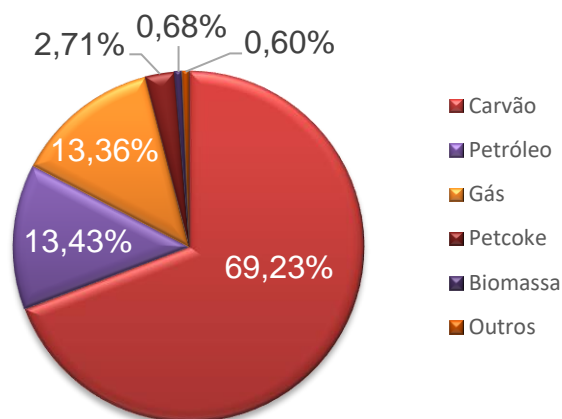


Figura 18. Produção global de gás de síntese por matéria-prima
 Fonte: Adaptado de BAHMANPOUR; SIGNORILE; KROCHER (2021)

- *Hidrogenação de CO₂ a metanol via reação de RWGS (CAMERE)*

O metanol é o mais simples álcool existente e possui extrema importância na indústria química por ser uma molécula plataforma, ou seja, empregada na formação de diferentes produtos com as mais distintas utilizações. Na Figura 19 é possível observar alguns desses produtos e subprodutos obtidos a partir do metanol.

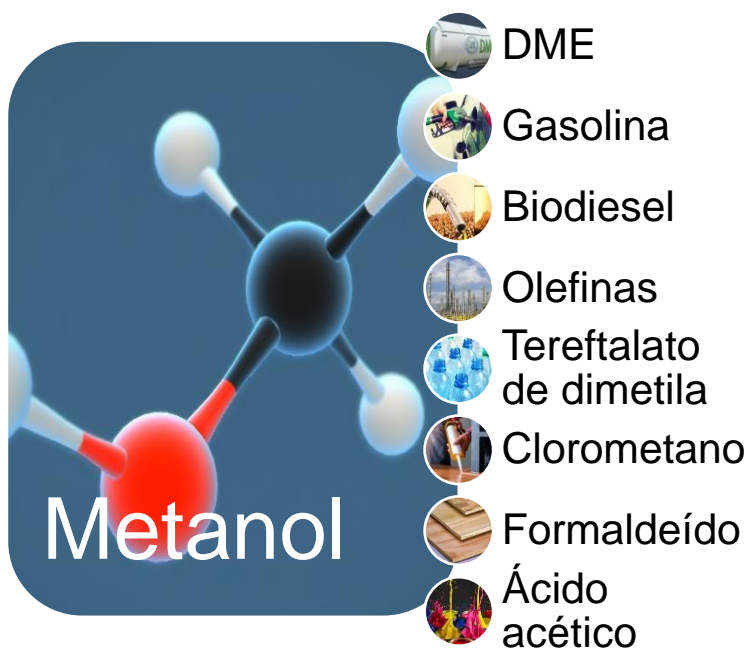


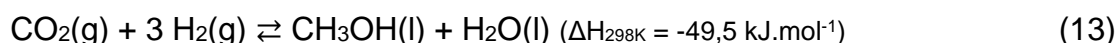
Figura 19. Produtos e subprodutos obtidos a partir do metanol
 Fonte: Autor com imagens obtidas do google

Atualmente em escala industrial, o metanol é majoritariamente produzido a partir do gás de síntese (CO+H₂), que em geral é formado na reforma a vapor do metano ou pela gaseificação do carvão/biomassa. No entanto, é importante buscar rotas mais sustentáveis para a produção do metanol, como, por exemplo, via hidrogenação do CO₂.

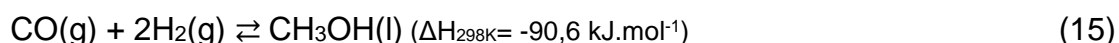
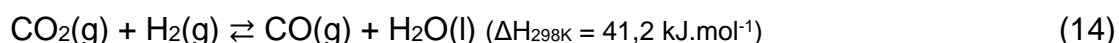
Duas rotas alternativas de síntese para a conversão de CO₂ em metanol podem ser empregadas: hidrogenação direta (1 estágio) e indireta (2 estágios). Na hidrogenação direta, CO₂ e H₂ são convertidos diretamente em metanol, conforme Equação 13. Esta rota é um grande desafio, devido à baixa reatividade do CO₂. Além disso sob condições de reação típicas de hidrogenação direta de CO₂ a metanol, os rendimentos de metanol relatados são limitados acerca de 15%, sob temperatura de reação entre 240 e 280°C e sistemas pressurizados de aproximadamente 40bar (REN *et al.*, 2022).

Na hidrogenação indireta do CO₂, uma mistura contendo CO₂/CO/H₂/H₂O é obtida em um reator de RWGS (Equação 14) e, em seguida, a mistura gasosa é transportada para outro reator como matéria-prima para a síntese de metanol (Equação 15). Esta rota é chamada de CAMERE (carbon dioxide hydrogenation to form methanol via a reverse-water-gas-shift reaction) e foi proposta inicialmente devido à baixa conversão de CO₂ sobre o catalisador de síntese de metanol tradicional (Cu/ZnO/Al₂O₃) durante o processo de hidrogenação direta de CO₂ (ANINIC, TROP, GORICANEC, 2014; MA *et al.*; 2009). A principal vantagem em se utilizar a reação de RWGS como etapa intermediária na síntese de metanol é devido a maior reatividade do CO em relação ao CO₂, o que favorece o maior rendimento do produto final.

- Hidrogenação direta de CO₂



- Hidrogenação de CO₂ a metanol via RWGS (CAMERE)



Em 1999, Joo e colaboradores foram os primeiros a desenvolver e avaliar o processo CAMERE. Para formação do metanol, 2 reatores foram alinhados em

série: um reator de RWGS seguido de um reator de síntese de metanol, conforme evidenciado no esquema da Figura 20.

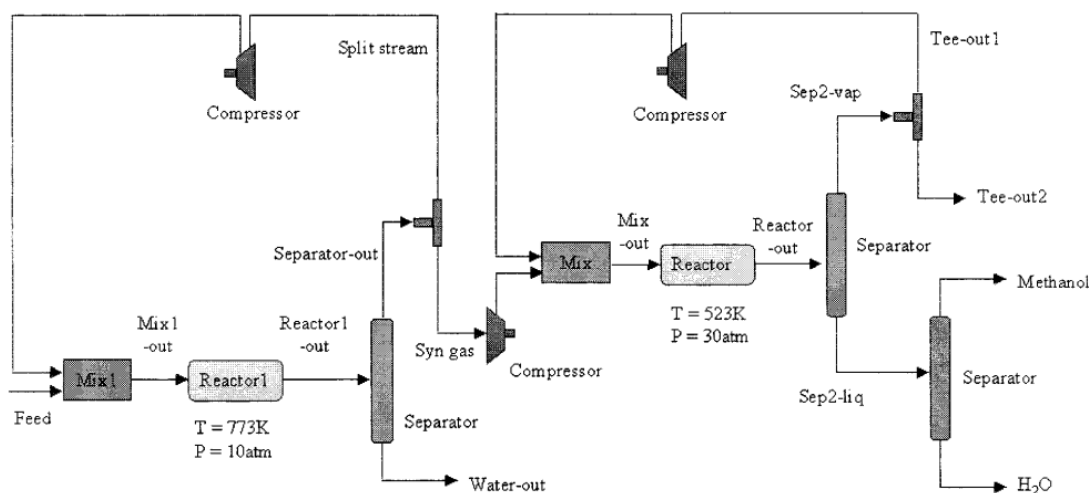


Figura 20. Diagrama do processo CAMERE desenvolvido por Joo e colaboradores.
Fonte: JOO *et al.*, 1999

Inicialmente, o dióxido de carbono foi convertido em CO e água pela reação RWGS, a água foi removida antes de seguir para o reator de síntese de metanol. O reator de síntese de metanol foi alimentado pelo gás de síntese para consequente formação de metanol. A remoção da água é fundamental para que a síntese ocorra com alto rendimento de metanol e maiores conversões de CO₂. Foram utilizados catalisadores comerciais de CuO/ZnO/Al₂O₃ nos 2 reatores, o reator de *shift* reverso trabalhou com temperatura de 500°C e pressão de 10atm, enquanto que o reator de síntese de metanol com temperaturas mais brandas de 250°C e altas pressões (30 atm). Os autores observaram que o rendimento de metanol aumentou de 69% para 89% com relação ao processo industrial de síntese de metanol a partir da queima do carvão (JOO *et al.*, 1999).

A partir dos conhecimentos adquiridos pelos pioneiros no processo, Joo e colaboradores, o CAMERE foi modelado e otimizado em escala industrial por Samimi, Karimipourfard e Rahimpor (2018). Neste processo, o gás de síntese foi produzido através da reação de RWGS sobre catalisador de Ni/Al₁₂O₁₉ e após a remoção da água foi transportado para um reator como matéria-prima para a produção de metanol. O reator de síntese de metanol foi revestido por uma membrana de H-SOD (hidroxisodalita). Esta membrana teve como objetivo eliminação de água durante a reação. O reator RWGS trabalhou com

temperatura entre 700–1200°C e sistema pressurizado a 30 bar, enquanto que o reator de síntese de metanol revestido por uma membrana de H-SOD operou a temperatura de 230°C e pressão de 1 bar. O catalisador utilizado no reator de síntese de metanol foi o comercial CuO/ZnO/Al₂O₃. Como resultado os autores observaram que a taxa de produção de metanol aumentou 60 toneladas/dia no processo CAMERE com membrana seletiva em comparação com a síntese de metanol a partir de carvão e gás (CR). A Figura 21 representa o diagrama do processo CAMERE de Samimi e colaboradores

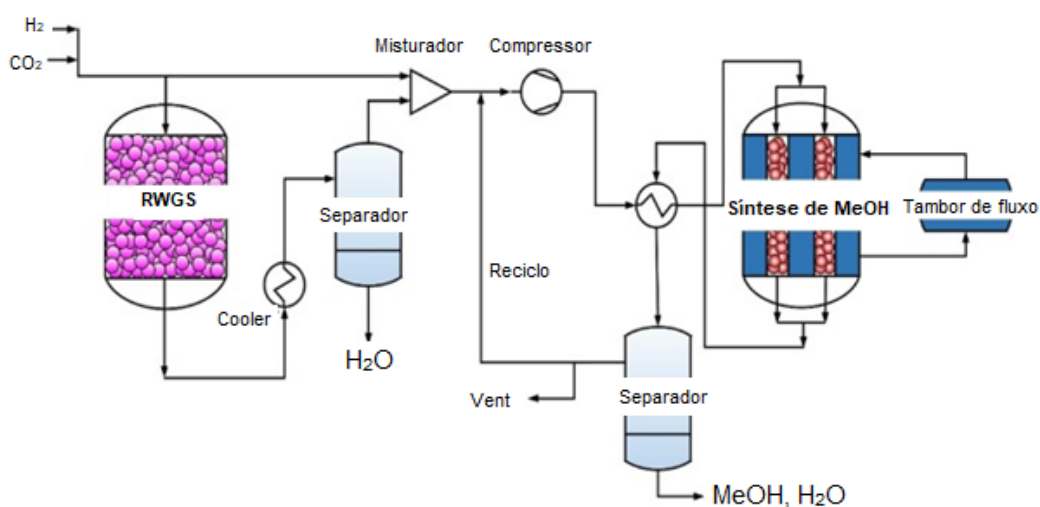


Figura 21. Diagrama do processo CAMERE desenvolvido por Samimi e colaboradores

Fonte: Adaptada de SAMIMI, KARIMIPOURFARD e RAHIMPORT (2018)

Os trabalhos supracitados evidenciam o maior rendimento de metanol a partir do CAMERE em comparação com os sistemas convencionais de síntese de metanol a partir do carvão e gás, bem como, sua vantagem em relação a hidrogenação direta de CO₂ em metanol. Termodinamicamente, a hidrogenação direta de CO₂ em CH₃OH é favorável ao rendimento de CH₃OH a baixa temperatura e alta pressão devido à reação exotérmica e menos moles de produtos. No entanto o desenvolvimento de sistema simplificados, com baixas pressões ou pressão atmosférica com objetivo de redução de custos ao processo, praticamente não foram investigados.

Nesse sentido, Yang *et al.* (2022) desenvolveram um sistema CAMERE à pressão atmosférica. A reação se processou em dois estágios: CO₂ foi hidrogenado em CO e H₂O no primeiro estágio em altas

temperaturas. Subsequentemente, após a remoção de H₂O, a mistura gasosa do reator de RWGS segue para o reator de CH₃OH no segundo estágio a baixas temperaturas, conforme Figura 22. O catalisador utilizado nos dois reatores foi o comercial CuO/ZnO/Al₂O₃. Esse sistema em dois estágios (CAMERE) obteve um rendimento de CH₃OH aumentado em 3,4 vezes em relação ao sistema em 1 estágio (hidrogenação direta de CO₂ a MeOH).

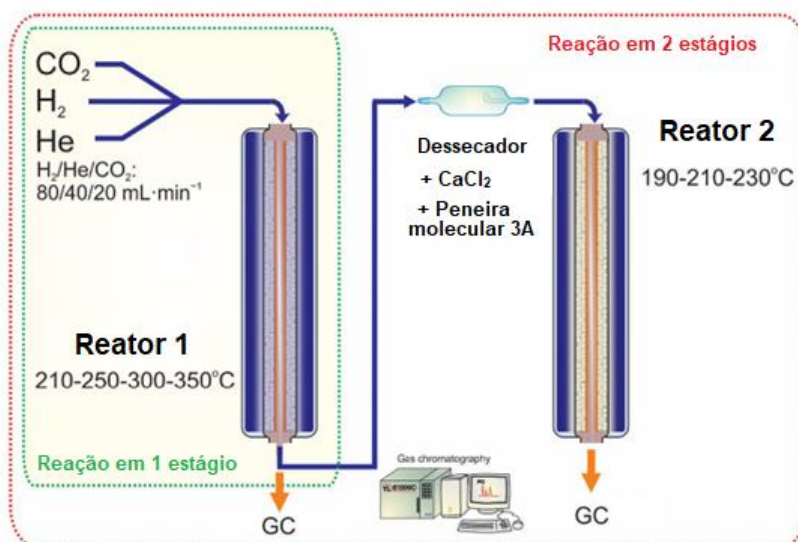


Figura 22. Esquema da síntese de metanol em 1 e 2 estágios desenvolvida por Yang e colaboradores

Fonte: Adaptado de YANG *et al.* (2022)

4 CONSIDERAÇÕES SOBRE O PROJETO DOS CATALISADORES DESTE TRABALHO

O desenvolvimento de catalisadores ativos, seletivos e estáveis para a reação de RWGS encontra muitas dificuldades, principalmente devido à baixa reatividade do CO₂, relativa inercia cinética e os desafios termodinâmicos da reação. É necessário além da escolha da composição adequada das espécies ativas, o emprego de métodos de preparação dos catalisadores que favoreça a obtenção das propriedades físico-químicas citadas no tópico 3.3.2. O desenvolvimento dos catalisadores da presente tese foi baseado em 4 premissas:

1) No conhecimento industrial e de patentes consolidados da reação de *shift* de alta temperatura (HTS) e *shift* de baixa temperatura (LTS)

Os catalisadores à base de ferro são conhecidos pela alta atividade e estabilidade térmica na reação de *shift* de alta temperatura (HTS) (300-400°C). Enquanto que os catalisadores de cobre são altamente seletivos na reação de *shift* de baixa temperatura (LTS) (200-250°C) (LIMIN et al., 2023). Desse modo, a composição das espécies ativas na reação de *shift* (WGS) contribuiu para escolha das fases ativas dos catalisadores na reação de RWGS, uma vez que, termodinamicamente, quando um catalisador é ativo e seletivo na reação direta, o mesmo é esperado para a reação reversa. Assim, devido ao potencial para a reação de RWGS, os catalisadores à base de Fe e Cu foram escolhidos como componentes ativos dos catalisadores preparados na tese.

2) Nas características relevantes estudadas na literatura atual para obtenção de catalisadores ativos, seletivos e estáveis na reação de RWGS

Elevada estabilidade térmica e baixa energia de dessorção de CO:

O cobre, já empregado na reação LTS, é conhecido pela alta seletividade a CO devido à sua baixa energia de dessorção de CO (BAHMANPOUR; SIGNORILE; KROCHER, 2021). No entanto o Cu apresenta baixa estabilidade térmica o que pode ocasionar problemas de sinterização e desativação do

catalisador em altas temperaturas. Desse modo, a associação do cobre com óxidos de ferro (ativos na reação de HTS) e suportes refratários como a alumina é proposto para projetar catalisadores além de seletivos (Cu), ativos e estáveis termicamente (Fe e Al₂O₃). Estas características confirmam a escolha do Fe e Cu como fases ativas para os catalisadores e a Al₂O₃ como suporte.

Natureza do suporte:

Os principais catalisadores comerciais da reação de *shift* (WGS) são mássicos (LIMIN et al., 2023). No entanto, devido à natureza endotérmica da reação de RWGS, os catalisadores aqui propostos são suportados e contêm carga reduzida dos componentes ativos sobre o suporte, de modo a minimizar possíveis efeitos da elevada temperatura de reação sobre a estabilidade do catalisador.

O suporte de alumina foi escolhido por diversos fatores: é refratário, assim colabora para evitar sinterização térmica e possível desativação do catalisador; proporciona uma interação metal-suporte forte (SMIS); aumenta a dispersão da espécie ativa sobre o suporte; favorece a formação de grupamentos OH na superfície do catalisador, que juntamente com o CO₂ reagem formando espécies intermediárias (formatos, bicarbonatos) que se dissociam formando CO.

Vacância de oxigênio:

Para aumentar a quantidade de vacância de oxigênio na superfície do catalisador e conseqüentemente promover a melhora na atividade catalítica (YANG et al., 2020) foi definido que os catalisadores seriam preparados por métodos que favorecessem a formação de óxidos segregados dispersos sobre o suporte. Componentes ativos na fase de óxidos favorecem a formação de vacâncias de oxigênio (SCHAMAL, 2011). Além disso, a incorporação do CeO₂ ao suporte de alumina foi definida para aumentar a quantidade de vacância de oxigênio no catalisador.

3) No estudo de métodos de preparação de catalisadores que sejam eficientes e aplicáveis industrialmente

Para preparação dos catalisadores da tese foram modificados os métodos tradicionais de impregnação e coprecipitação. A coprecipitação é um método de preparação de catalisadores mássicos e é industrialmente utilizada na reação de *shift* (MARTINEZ, 2013). Na tese, o método de coprecipitação tradicional foi modificado pela inserção de um suporte ao catalisador. Desse modo, as fases ativas foram coprecipitadas sobre um suporte pronto de Al_2O_3 comercial, assim, objetivou-se evitar a formação de espinélios das fases ativas com o suporte e o favorecimento da formação de óxidos segregados coprecipitados superficialmente sobre o suporte. A escolha da modificação do método tradicional de coprecipitação ocorreu também em virtude de ser um método consolidado na indústria, eficiente e de simples aplicação.

O método de impregnação tradicional também foi modificado através impregnação das fases ativas sobre o suporte $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, sendo que o Ce foi impregnado na Al_2O_3 comercial. O objetivo dos catalisadores impregnados foi formar um material com maior interação dos componentes ativos com o suporte. Sendo que o método de impregnação sequencial consistiu em vários ciclos sucessivos de impregnação com o objetivo de aumentar a concentração individual dos metais Fe e Cu no interior do suporte misto (SCHAMAL, 2011). O método de impregnação simultânea visou obter um catalisador com maior interação entre os componentes ativos, bem como, aumentar a interação com o suporte em comparação aos coprecipitados sobre o suporte. O detalhamento dos métodos de preparação será abordado no tópico de materiais e métodos.

4) No desenvolvimento de catalisadores de baixo custo para o processo

Catalisadores de Fe-Cu são amplamente utilizados na indústria por apresentarem baixo custo para o processo. A adição do suporte de alumina na preparação do catalisador ao invés de preparar catalisadores mássicos de Fe-Cu, também reduz significativamente o custo do catalisador, visto que o maior percentual elementar dos catalisadores suportados é oriundo do suporte e a Al_2O_3 possuem possui menor custo que os componentes ativos. A promoção com a CeO_2 acrescenta um valor adicional ao catalisador, que será compensado por um percentual reduzido desse elemento ao catalisador, em torno de 5%.

Por fim, os catalisadores foram preparados de modo a apresentar uma composição de referência igual a $15\%Fe_2O_3-x\%CuO/(5\%CeO_2)Al_2O_3$. A definição dos percentuais elementares dos catalisadores preparados na tese foi baseada nas referências citadas na Tabela 2.

5 MATERIAIS E MÉTODOS

5.1 PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES

Os catalisadores foram preparados em 2 grandes blocos, utilizando a alumina comercial (γ - Al_2O_3) como suporte: i) por coprecipitação sobre o suporte, resultando em 5 catalisadores e ii) por impregnação, resultando em 8 catalisadores. Os catalisadores foram preparados de modo a apresentar uma composição de referência $15\%\text{Fe}_2\text{O}_3$ - $x\%\text{CuO}$ / ($5\%\text{CeO}_2$) Al_2O_3 . As considerações sobre o projeto dos catalisadores encontram-se no Capítulo 4.

5.1.1 Catalisadores preparados por coprecipitação sobre o suporte

Para síntese dos catalisadores coprecipitados sobre o suporte foram preparadas soluções com quantidades estequiométricas dos nitratos de ferro e de cobre, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Synth) e $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Acros Organics). Os cátions obtidos dos nitratos foram coprecipitados sobre um suporte de alumina comercial (γ - Al_2O_3). A alumina comercial utilizada foi de caráter fracamente ácida, de área superficial $155 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ e diâmetro de poro 5,8 nm, da marca Aldrich, lote 09806KY.

As soluções obtidas a partir dos nitratos e o suporte γ - Al_2O_3 foram misturados e mantidos sob agitação constante por 1 hora. Em seguida, foi realizado o gotejamento do agente precipitante $\text{K}_2\text{CO}_3(\text{aq})$ até a solução atingir $\text{pH}=7$, também sob agitação constante e o controle rígido de pH foi mantido durante todo o processo. Ao atingir o $\text{pH}=7$, a mistura (sobrenadante + precipitado) foi mantida sob agitação por mais 30 minutos nesse pH. O precipitado, foi separado da solução sobrenadante por filtração a vácuo e sucessivas lavagens com solução de etanol/água (1:1) para remover a quantidade residual do agente precipitante no material. Os catalisadores foram posteriormente secos a 110°C , na estufa, por 24 horas e depois calcinados a 700°C por 3 horas. A Tabela 3 apresenta a composição nominal de referência dos catalisadores preparados e seus respectivos códigos e a Figura 23 representa o fluxograma com o método de preparação dos catalisadores por coprecipitação sobre o suporte.

Tabela 3. Composição nominal de referência e código dos catalisadores preparados por coprecipitação sobre o suporte de alumina

Composição nominal	Código
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (calcinado)	$\text{Al}_2\text{O}_3^{\text{Cal}}$
15% $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{F}_{15}\text{A}^{\text{CP}}$
15% Fe_2O_3 -5% $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{F}_{15}\text{C}_5\text{A}^{\text{CP}}$
15% Fe_2O_3 -10% $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{F}_{15}\text{C}_{10}\text{A}^{\text{CP}}$
10% $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{C}_{10}\text{A}^{\text{CP}}$

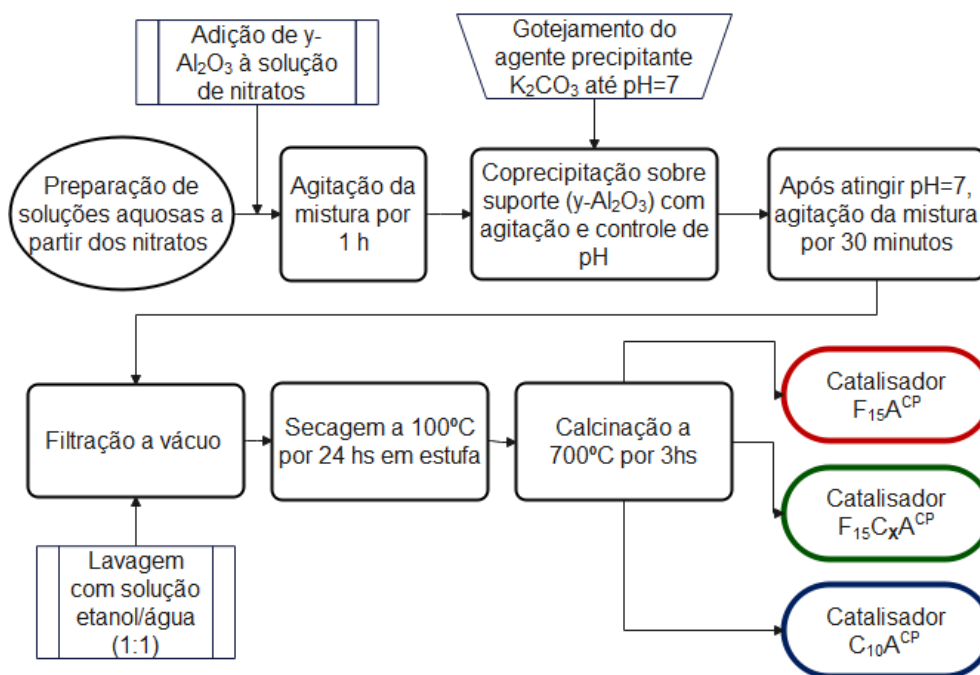


Figura 23. Fluxograma de preparação dos catalisadores por coprecipitação sobre o suporte

5.1.2 Catalisadores preparados por impregnação sequencial e simultânea

Inicialmente foram preparados os catalisadores por impregnação sequencial. Este método consiste em ciclos de impregnações sucessivas e após cada ciclo de impregnação, o material resultante é calcinado antes de seguir para outro ciclo de impregnação. Os ciclos de impregnações dos componentes ativos no suporte foram realizados por meio de um rotaevaporador em aquecimento a 80°C e rotação constante, por aproximadamente 5 horas.

Na primeira etapa ocorreu a dopagem da alumina comercial (Aldrich) com Ce para preparação do suporte misto com composição de referência igual a 5% $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$. O suporte foi preparado por impregnação da solução aquosa de

nitrate de cério, $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Synth), sobre a alumina. Em sequência, o material resultante foi seco a 100°C , por 24 horas, e posteriormente calcinado a 700°C , por 3 horas.

A segunda etapa foi realizada através de um segundo ciclo de impregnação e consistiu na impregnação da solução de nitrato de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ao suporte misto obtido na etapa anterior, $5\%\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$. Em seguimento, o catalisador $15\%\text{Fe}_2\text{O}_3/5\%\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ foi obtido após a secagem e a calcinação nas mesmas condições empregadas na preparação do suporte.

Na terceira etapa, os catalisadores com diferentes teores de cobre ($15\%\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-}5\%\text{CuO}/5\%\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ e $15\%\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-}10\%\text{CuO}/5\%\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$) foram preparados a partir da impregnação de diferentes concentrações da solução de nitrato de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ no catalisador à base de ferro preparado na etapa 2 ($15\%\text{Fe}_2\text{O}_3/5\%\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$), seguido das etapas de secagem e calcinação com as mesmas condições estabelecidas na 1ª etapa.

Os catalisadores preparados por impregnação simultânea, tiveram as soluções de nitrato $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ e de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ impregnadas ao suporte $5\%\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ simultaneamente para posterior secagem e calcinação. Todos os catalisadores foram peneirados a 200 mesh após calcinação. A Tabela 4 apresenta a composição nominal de referência dos catalisadores preparados por impregnação sequencial e simultânea com seus respectivos códigos e a Figura 24 representa o fluxograma com os métodos de preparação dos catalisadores por impregnação.

Tabela 4. Composição nominal de referência e código dos catalisadores preparados por impregnação sequencial e simultânea

Composição	Código	Impregnação
$5\%\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\text{Ce}_5\text{A}^{\text{SQ}}$	Sequencial
$15\%\text{Fe}_2\text{O}_3/ 5\%\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\text{F}_{15}\text{Ce}_5\text{A}^{\text{SQ}}$	
$15\%\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-}5\%\text{CuO}/ 5\%\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\text{F}_{15}\text{C}_5\text{Ce}_5\text{A}^{\text{SQ}}$	
$15\%\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-}10\%\text{CuO}/ 5\%\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\text{F}_{15}\text{C}_{10}\text{Ce}_5\text{A}^{\text{SQ}}$	Simultânea
$10\%\text{CuO}/ 5\%\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\text{C}_{10}\text{Ce}_5\text{A}^{\text{SQ}}$	
$15\%\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-}5\%\text{CuO}/ \text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\text{F}_{15}\text{C}_5\text{Ce}_5\text{A}^{\text{SM}}$	
$15\%\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-}10\%\text{CuO}/ \text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\text{F}_{15}\text{C}_{10}\text{Ce}_5\text{A}^{\text{SM}}$	

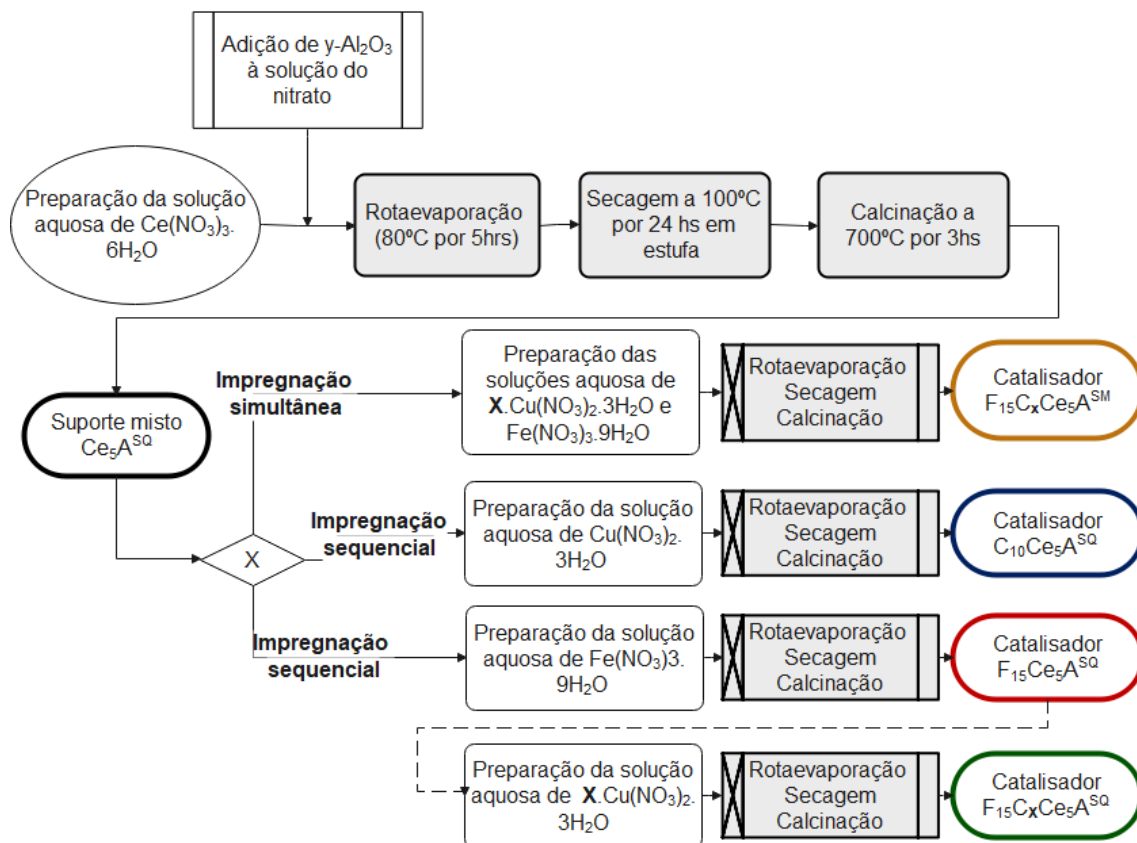


Figura 24. Fluxograma de preparação dos catalisadores por impregnação sequencial e simultânea

Ao final dos testes catalíticos dos catalisadores supracitados, foi preparado um novo catalisador por impregnação sequencial, com a composição de referência igual a $15\%Fe_2O_3-10\%CuO/Al_2O_3$ e nomenclatura $F_{15}C_{10}A^{SQ}$. Esse catalisador foi preparado com o objetivo de melhor elucidar os efeitos segregados de dois fatores que podem ter influenciado a atividade dos catalisadores: os métodos de preparação dos catalisadores (coprecipitação *versus* impregnação) e a influência da inserção da céria. Esse catalisador funcionou como um “branco” para análise comparativa dos dois blocos. As caracterizações essenciais de $F_{15}C_{10}A^{SQ}$ encontram-se no **APÊNDICE A**.

A Figura 25 apresenta um esquema simplificado relacionando os métodos de preparação dos catalisadores e os materiais obtidos.

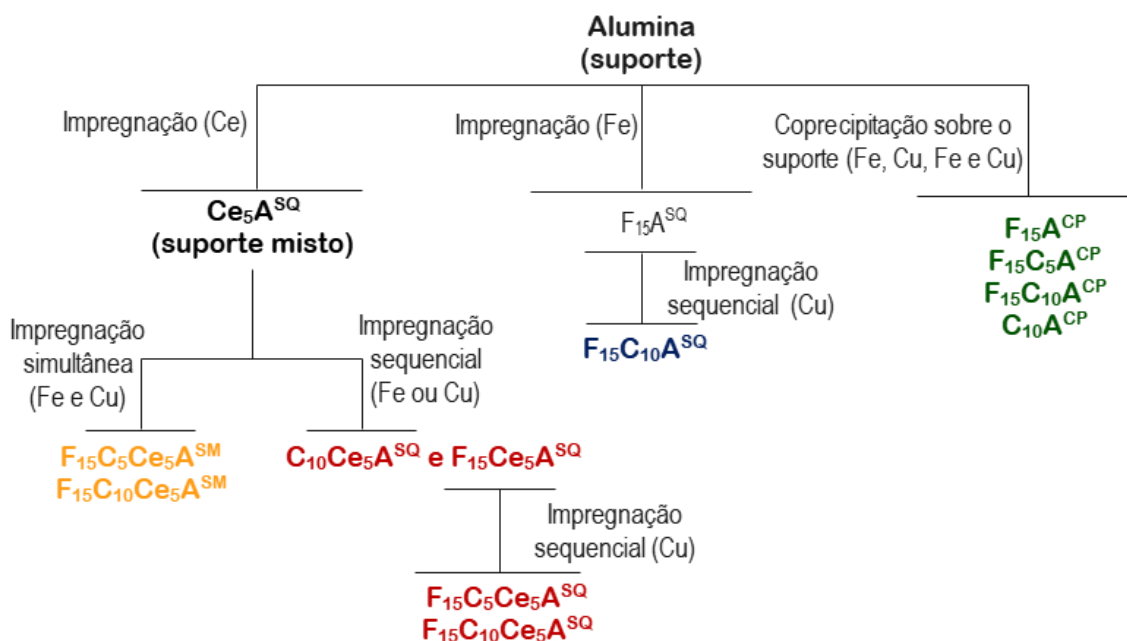


Figura 25. Métodos de preparação e catalisadores

5.2 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

5.2.1 Análise elementar

As análises elementares foram realizadas por fluorescência de raios X com dispersão por comprimento de onda (FRX) em um instrumento FRX S8-Tiger da Bruker, que opera com tensão de 40 kV e corrente de 30 mA. Foram realizadas curvas de calibração multielementar, através de padrões dos óxidos presentes nas amostras, para quantificação elementar dos catalisadores. As amostras foram analisadas em pó, sob atmosfera de gás hélio.

Não foi possível determinar o teor de CuO por FRX dos seguintes catalisadores: C₁₀A^{CP} e C₁₀Ce₅A^{SQ}. Sugere-se que o efeito matriz pode ter provocado um resultado incoerente por fluorescência. Desse modo, as análises elementares destes catalisadores foram realizadas através do método de determinação espectrofotométrica do cobre por complexação da etilenodiamina, desenvolvido por Tomic e Bernard (1962).

Esse método consiste em digerir 50 mg de amostra de cada catalisador (triplicata) em água régia, sob aquecimento em banho de areia até sua completa dissolução. Os sais formados são diluídos em água deionizada e etilenodiamina

para formação de complexo de cor púrpura. Uma solução padrão de cobre (61,70 mg de Cu.mL⁻¹) foi preparada a partir dissolução do cobre eletrolítico com ácido nítrico (Merck, PA) em aquecimento. Outra solução de menor concentração (1 mg de Cu.mL⁻¹), chamada de solução de trabalho, foi preparada a partir da solução padrão de cobre. Por fim uma curva de calibração de 7 pontos foi preparada a partir da solução de trabalho + etilenodiamina. As soluções da curva de calibração e das amostras dos catalisadores foram analisadas no equipamento ultravioleta visível UV-1800 da Shimadzu. A quantificação do teor de CuO dos catalisadores foi determinada a partir da curva de calibração. A descrição mais detalhada do método encontra-se no **APÊNDICE B**.

O cálculo do percentual do erro relativo entre a composição química nominal e experimental foi realizado através da Equação 16 (SKOOG, WEST, HOLLER, 2009).

$$E = \left(\frac{X_i - X_v}{X_v} \right) \times 100 \quad (16)$$

Sendo X_i = composição química experimental e X_v = composição química nominal.

5.2.2 Análises térmicas

As análises térmicas (TG/DTG/DTA) foram realizadas em um instrumento Shimadzu-60H. As amostras foram aquecidas até a temperatura de 1000°C, a uma taxa de 10 °C.min⁻¹, sob vazão volumétrica de N₂ (50 mL.min⁻¹) e atmosfera oxidante (ar sintético, 50 mL.min⁻¹).

5.2.3 Difração de Raios X

Os difratogramas de raios X (DRX) dos catalisadores foram coletados em um aparelho Shimadzu XRD-6000, que opera com uma radiação CuK α a 40 kV, 30 mA e monocromador de grafite, na região de 2 theta variando de 5 a 80° numa velocidade de varredura de 2° .min⁻¹. A identificação das fases foi realizada com

o auxílio do software *HighScore Plus* em comparação com os dados de referência do ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*).

Uma amostra dos catalisadores mais representativos de cada grupo ($F_{15}C_{10}A^{CP}$ e $F_{15}C_{10}Ce_5A^{SQ}$) foi reduzida a 600°C em forno de aquecimento externo ao difratômetro, com taxa de aquecimento de 10°C.min⁻¹, sob fluxo de 30mL.min⁻¹ de H₂, durante 1 hora. Após a redução dos catalisadores, os difratogramas de raios X (DRX) das amostras reduzidas foram coletados no aparelho Shimadzu XRD-6000 com as mesmas condições das análises anteriores.

5.2.4 Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de Absorção na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) das amostras foram coletados em pastilhas de KBr, usando um espectrômetro SPECTRUM BX- Perkin Elmer, entre 4000 e 400 cm⁻¹, com resolução de 8 cm⁻¹ e 40 varreduras.

5.2.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A caracterização morfológica das amostras foi feita por microscopia eletrônica de varredura (MEV). As micrografias foram coletadas num equipamento da marca Hitachi modelo S-3400N em diferentes magnificações. Foi realizado uma triagem das imagens mais representativas de cada catalisador estudado em diversas magnificações. As micrografias utilizadas para a triagem encontram-se no **APÊNDICE C**.

O mapeamento da superfície dos catalisadores mais representativos de cada grupo foi obtido usando uma sonda EDS Bruker Quantax 200 acoplada ao microscópio eletrônico de varredura do Laboratório Multiusuário de Microscopia Eletrônica (LAMUME).

5.2.6 Análise textural por fisisorção de N₂ (BET E BJH)

As isotermas de fisisorção de N₂ foram obtidas em um equipamento da Micromeritics (modelo ASAP 2020). A medida de área superficial foi calculada

pelo método de adsorção de nitrogênio desenvolvido por Brunauer, Emmett e Teller (BET) e o volume de poro e o diâmetro de poro foram determinados pela teoria desenvolvida por Brunauer, Joyner e Halenda (BJH). Os catalisadores foram pré-tratados a 300°C, por 3h, sob vácuo (2 μm Hg), para realizar a limpeza das amostras. Em seguida os catalisadores foram analisados no equipamento. A determinação do tamanho médio de partícula dos catalisadores (diâmetro médio equivalente) foi feita através da Equação 17, que relaciona o tamanho médio de partícula com a densidade teórica e área superficial BET. Sendo que, D_{BET} = diâmetro esférico equivalente (nm); ρ_T = densidade teórica (g.cm^{-3}) e S_{BET} = área superficial BET ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$)

$$D_{BET} = \frac{6}{\rho_T \cdot S_{BET}} \quad (17)$$

A densidade teórica em g.cm^{-3} foi realizada pela relação entre a massa de catalisador ocupada em 1 mL, medido em uma proveta graduada. Os resultados de ρ_T para todos os catalisadores encontram-se no **APÊNDICE D**.

5.2.7 Redução termoprogramada (TPR)

Os experimentos de redução termoprogramada (TPR) foram realizados em um equipamento ChemiSorb 2720, Pulse Chemisorption System, Micromeritics, equipado com um detector de condutividade térmica (DCT), reator de quartzo e sistema de alimentação de gases. O procedimento consistiu de um pré-tratamento oxidativo inicial da amostra (cerca de 30 mg), no qual a amostra foi aquecida sob fluxo de ar sintético ($30 \text{ mL}.\text{min}^{-1}$) a uma taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$, até 300°C, permanecendo por 1h. Em seguida a amostra foi resfriada até a temperatura ambiente e, então, submetida à mistura redutora a uma vazão de $30 \text{ mL}.\text{min}^{-1}$ e aquecida até 1000°C, com uma taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$. O consumo de hidrogênio foi monitorado pelo sinal gerado no detector de condutividade térmica (DCT).

5.3 AVALIAÇÃO DOS CATALISADORES NA REAÇÃO DE RWGS

Os catalisadores foram avaliados na reação de *shift* reverso, em unidade de bancada, em um reator de quartzo de leito fixo, em formato de “U” (10 mm diâmetro interno). As condições experimentais dos testes catalíticos foram previamente estabelecidas através de um estudo exploratório inicial no qual foram verificadas as influências das seguintes condições experimentais: temperatura de ativação do catalisador e temperatura de reação; razão molar da mistura dos reagentes H_2/CO_2 e velocidade espacial (GHSV). O teste de difusão de filme foi realizado para avaliar possíveis efeitos de transferência de massa nas condições do teste. O catalisador $F_{15}C_{10}A^{CP}$ foi utilizado como modelo para o estudo exploratório inicial e a partir dos resultados obtidos, os demais catalisadores foram testados. O esquema da unidade de bancada do teste está representado na Figura 26.

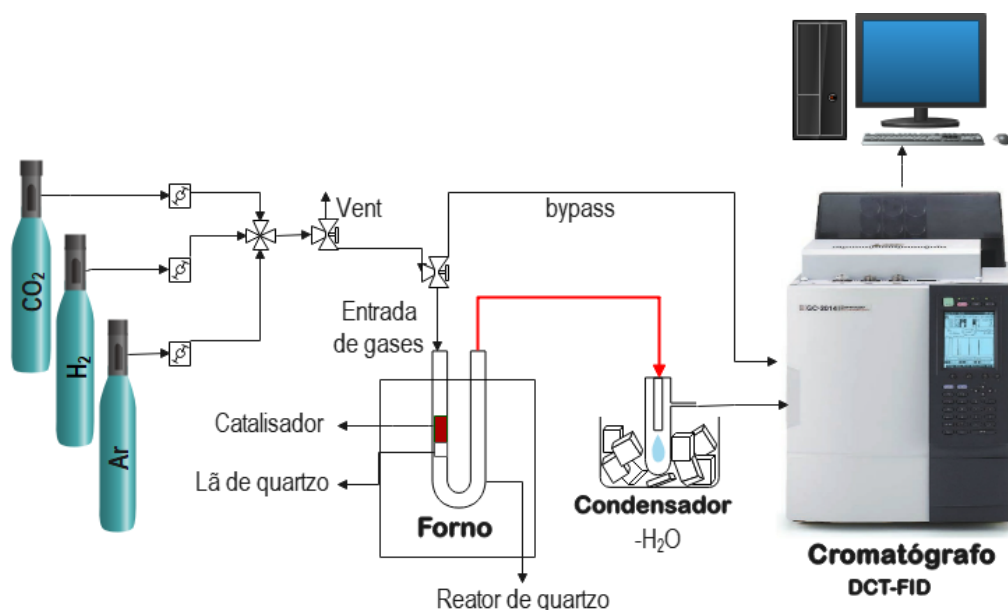


Figura 26. Esquema da unidade de bancada do teste catalítico de RWGS

O catalisador foi inicialmente reduzido *in situ*, sob fluxo de $30 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ de H_2 puro (99,99%). A primeira temperatura de redução empregada foi de 500°C , sob taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ por 1h. Em seguida o catalisador, foi resfriado até a primeira temperatura de reação (350°C) sob fluxo de H_2 . A temperatura do reator foi aumentada em intervalos de 50°C , por ajuste do sistema de controle de temperatura do forno de aquecimento.

As reações foram realizadas utilizando argônio como gás de arraste. A composição gasosa inicial foi de 30mL.min⁻¹ de H₂ (99,99%), 5mL.min⁻¹ de CO₂ (99,99%) e balanço de 15mL.min⁻¹ com Ar, assim, o fluxo total da mistura gasosa foi de 50 mL.min⁻¹. A mistura gasosa foi inicialmente monitorada por cromatografia gasosa sem passar pelo reator, em by-pass, para quantificar os reagentes de entrada, antes da reação catalisada. Após a quantificação dos reagentes de entrada, a mistura total gasosa passou pelo reator contendo o catalisador, que estava em forno aquecido na temperatura inicial de reação selecionada. Os produtos da reação ao sair do forno passavam por uma linha aquecida a 120°C, para evitar condensação da água. Em sequência, seguiam para um condensador, onde ocorria a remoção da H₂O(l), antes de serem analisados *on line* por cromatografia gasosa.

Os produtos da reação foram analisados em triplicata, para cada temperatura de reação, por cromatografia gasosa em um equipamento de marca Shimadzu GC-2014 equipado com coluna empacotada Carboxen PLOT1010 (15 ft x 1/8in x 2,1 mm) e detector de condutividade térmica (DCT) para análise de hidrogênio e gases leves, e com coluna capilar HPINNOWAX (0,15ft x 30m X 0,250 mm) e detector de ionização de chama (FID) para análise dos compostos orgânicos. As condições cromatográficas empregadas foram: vazão de gás de arraste (Ar) = 1,45 mL.min⁻¹; temperatura do injetor = 200°C; temperatura do detector = 200°C. O programa de temperatura do forno do cromatógrafo foi: 31°C durante 6 minutos, com taxa de aquecimento de 10°C.min⁻¹ até 120°C, permanecendo nessa temperatura por 2 minutos.

A conversão de CO₂(X) foi avaliada monitorando a quantidade de CO₂ nos efluentes reacionais, através da Equação 18.

$$x_{CO_2}(\%) = \frac{n_{CO_2 \text{ consumido}}}{n_{CO_2 \text{ entrada}}} \times 100 \quad (18)$$

Sendo, $n_{CO_2 \text{ consumido}}$ = número de mols de CO₂ consumido na reação e
 $n_{CO_2 \text{ entrada}}$ = número de mols de CO₂ de entrada.

A seletividade dos produtos (S_{produto}) foi avaliada segundo a Equação 19.

$$S_{\text{produto}}(\%) = \frac{n_{\text{produto}}}{n_{\text{CO}_2 \text{ consumido}}} \times 100 \quad (19)$$

Sendo, n_{produto} = número de mols do produto formado

O rendimento de cada produto (Y_{produto}) foi avaliado segundo Equação 20

$$Y_{\text{produto}}(\%) = \frac{x_{\text{CO}_2} \cdot S_{\text{produto}}}{100} \quad (20)$$

5.3.1 Influência da temperatura de reação e da temperatura de ativação do catalisador

Inicialmente foi realizado um estudo teórico dos parâmetros termodinâmicos da reação de *shift* reverso: energia livre de Gibbs (ΔG), entalpia da reação (ΔH) e constante de equilíbrio da reação (K). Esses parâmetros foram calculados em diferentes temperaturas (350,400,450,500,550,600,650 e 700°C). Para isso, foram utilizados valores de referência da reação de RWGS a 25°C, $\Delta H_{298\text{K}} = 41.2 \text{ kJ.mol}^{-1}$ e $\Delta G_{298\text{K}} = 28.6 \text{ kJ.mol}^{-1}$ obtidos de SU *et al.*, 2017.

Através da Equação 21 (ATKINS, JONES, 2006) foi calculado a constante de equilíbrio (K) em 25°C. As demais constantes de equilíbrio (K) nas diferentes temperaturas foram determinadas pela Equação 22 (ATKINS, JONES, 2006). Por fim, foram construídas as curvas teóricas ΔG versus Temperatura versus K .

$$\Delta G^0 = - R \times T \times \ln K \quad (21)$$

$$\ln K_1 - \ln K_i = - \frac{\Delta H_r^0}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_i} \right) \quad (22)$$

O primeiro teste exploratório experimental foi realizado aumentando a temperatura de reação entre 350 a 700°C, com intervalo de 50°C. Os produtos da reação em cada temperatura foram analisados em triplicata. Neste primeiro teste a temperatura de redução do catalisador foi mantida constante em 500°C. Um segundo teste foi realizado aumentando a temperatura de reação entre 350 a 700°C e mantendo a temperatura de redução em 550°C. Por fim, o último teste exploratório para estudar a influência da temperatura de reação e ativação foi

realizado com a mesma variação de temperatura de reação dos testes anteriores, porém com a temperatura de ativação em 600°C.

As temperaturas de ativação testadas foram estabelecidas a partir dos resultados de TPR dos catalisadores, visto que, esta faixa de temperatura favorece a formação das fases óxidas de interesse na reação de *shift* reverso. As demais condições para estes testes exploratórios foram definidas a partir dos melhores resultados da literatura para reação de *shift* reverso: razão molar H₂/CO₂ = 6:1; fluxo total dos gases= 50 mL.min⁻¹; massa do catalisador (W_{cat}) igual a 200 mg e GHSV= 13805 h⁻¹ (KIM *et al.*, 2015; PEREZ *et al.*, 2017; YANG *et al.*, 2018; SENGUPTA *et al.*, 2019; ZHANG *et al.*, 2019; ZHUANG *et al.*, 2019; YANG *et al.*, 2020).

5.3.2 Influência da razão molar H₂/CO₂

A razão molar H₂/CO₂ foi avaliada variando em 3:1, 6:1 e 9:1, em experimentos de 8 horas de reação. Os efluentes do reator foram analisados em intervalos de 1h, sendo o primeiro ponto obtido após 10 minutos de reação. Estes testes foram realizados com as temperaturas de ativação e reação determinadas a partir dos estudos anteriores.

5.3.3 Influência da velocidade espacial (GHSV)

A velocidade espacial (GHSV) foi avaliada variando em 13.805, 6.903 e 4.618 h⁻¹, mantendo a vazão total de gases em 50 mL.min⁻¹, com variação de W(cat) em 0,2; 0,4 e 0,6g. Foi considerado uma densidade aparente média dos catalisadores de $\rho = 0,92 \text{ g.cm}^{-3}$. A Equação 23 foi empregada para cálculo do GHSV:

$$GHSV(h^{-1}) = \frac{F}{W(cat)} \times \rho \quad (23)$$

Sendo, F = vazão total de gases em mL.min⁻¹ e ρ = densidade do catalisador em g.cm⁻³

Estes testes foram realizados utilizando os parâmetros estabelecidos nos testes anteriores (temperatura de ativação, temperatura de reação, razão molar H_2/CO_2), com duração de 8 horas de reação.

5.3.4 Teste de difusão de filme

O teste de difusão de filme visa avaliar a influência dos fenômenos de transporte na atividade catalítica. Existem dois tipos mais gerais de difusão: a difusão de filme, que ocorre entre o meio fluido e a superfície externa do catalisador; e a difusão de poros, que ocorre no meio poroso, interno, do catalisador. Durante a passagem dos gases reacionais, cada partícula é rodeada por um filme de gás estagnado, através do qual os reagentes devem difundir de forma a alcançar a superfície ativa do catalisador. Se a difusão for mais lenta que a reação, pode-se dizer que a conversão é controlada por difusão. Por outro lado, se a etapa de reação for mais lenta do que a etapa de difusão, diz-se que a conversão é limitada pela reação. A taxa de reação só pode ser percebida se as etapas de difusão forem desprezíveis, ou seja, a conversão deve ser o mecanismo mais lento (MORENO, 1996).

Para teste em escala laboratorial foi verificado apenas o efeito de difusão de filme. O efeito de difusão de poros pode ser considerado desprezível nesses casos, uma vez que se trabalha com massas pequenas e partículas de catalisador de granulometria bastante reduzida. No entanto os efeitos de difusão de filme devem ser evitados para não comprometer a medida da atividade catalítica (CIOLA, 1981).

Os efeitos de difusão de filme foram testados variando a velocidade da carga reacional (F) e a massa do catalisador (W_{cat}) ao mesmo tempo, de maneira que o valor de W_{cat}/F permanecesse constante. Na faixa de fluxo de gases em que os valores de conversão se mantem constante, o efeito de difusão é desprezível, se as conversões forem diferentes então existe efeito de difusão naquele intervalo (CIOLA, 1981). A Tabela 5 resume as condições experimentais estabelecidas nos testes exploratórios realizados nos itens anteriores.

Tabela 5. Condições experimentais estabelecidas para a avaliação dos catalisadores nos testes exploratórios

Teste	Condições de teste					
	Treação (°C)	Tredução (°C)	F (mL.min ⁻¹)	GHSV (h ⁻¹)	H ₂ /CO ₂	W(cat) mg
Influência da temp. de reação e redução	350-700	500	50	13805	6:1	200
	350-700	550	50	13805	6:1	200
	350-700	600	50	13805	6:1	200
Influência da razão H ₂ /CO ₂	600	600	50	13805	3:1	200
	600	600	50	13805	6:1	200
	600	600	50	13805	9:1	200
Influência do GHSV	600	600	50	13805	6:1	200
	600	600	50	6903	6:1	400
	600	600	50	4618	6:1	600
Difusão de filme	600	600	25	13805	6:1	100
	600	600	50	13805	6:1	200
	600	600	75	13805	6:1	300
	600	600	100	13805	6:1	400

*F= vazão total dos gases; GHSV=velocidade espacial; W(cat)=massa do catalisador; Treação= temperatura da reação; Tredução=temperatura de redução.

5.4 ESTUDOS POR DRIFTS *IN SITU*

Os experimentos de DRIFTS *in situ* foram realizados em um espectrômetro Perkin Elmer Spectrum 400, equipado com acessório para reflectância difusa Harrick Praying Mantis, com câmara de reação que possibilita a aquisição dos espectros sob atmosfera reativa e programação de temperatura. A câmara de reação foi mantida sob refrigeração constante, a 17°C, através de um banho termostático para evitar superaquecimento. Os espectros foram coletados na faixa de número de onda de 3200 a 1200 cm⁻¹, em atmosfera e temperatura controlada para reação de RWGS e hidrogenação de CO. Os espectros foram registrados com uma média de 64 varreduras e 4 cm⁻¹ de resolução.

Inicialmente foram realizados testes exploratórios de drifts *in situ* em diferentes temperaturas de ativação e de reação. Estes testes objetivaram utilizar temperaturas mais brandas para melhorar a qualidade dos espectros e conservação da câmara de reação do equipamento. O catalisador utilizado para os testes exploratórios foi o F₁₅A^{CP} preparado por coprecipitação sobre o suporte de alumina. No primeiro teste o catalisador F₁₅A^{CP} foi reduzido *in situ* sob atmosfera de H₂ a uma vazão de 30 mL.min⁻¹, taxa de aquecimento 10°C.min⁻¹

e temperatura de 600°C por 1 hora. Após a ativação, a amostra foi submetida a fluxo de gás inerte (Ar) durante 5 minutos, visando remover o excesso de gás adsorvido. Em sequência, as varreduras foram coletadas nos tempos de 1 minuto, 10 minutos, 30 minutos e 60 minutos, a 600°C nas condições da reação de RWGS estabelecidas nos testes catalíticos ($H_2:CO_2=6/1$, balanço com Ar a fluxo total de gases de $50\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$).

Os demais testes exploratórios com o catalisador $F_{15}A^{CP}$ foram realizados da seguinte forma: i) mantendo a temperatura de ativação a 600°C e variando a temperatura de reação para 400°C e ii) mantendo temperatura de ativação a 400°C e de reação a 400°C. As condições dos experimentos exploratórios de drifts *in situ* descritas acima estão representadas no esquema da Figura 27.

Após os testes exploratórios de drifts *in situ* foi definida a melhor condição de teste e as análises dos demais catalisadores: $C_{10}A^{CP}$, $F_{15}C_{10}A^{CP}$, $F_{15}Ce_5A^{SQ}$, $C_{10}Ce_5A^{SQ}$ e $F_{15}C_{10}Ce_5A^{SQ}$ foram realizadas para reação de RWGS e hidrogenação de CO.

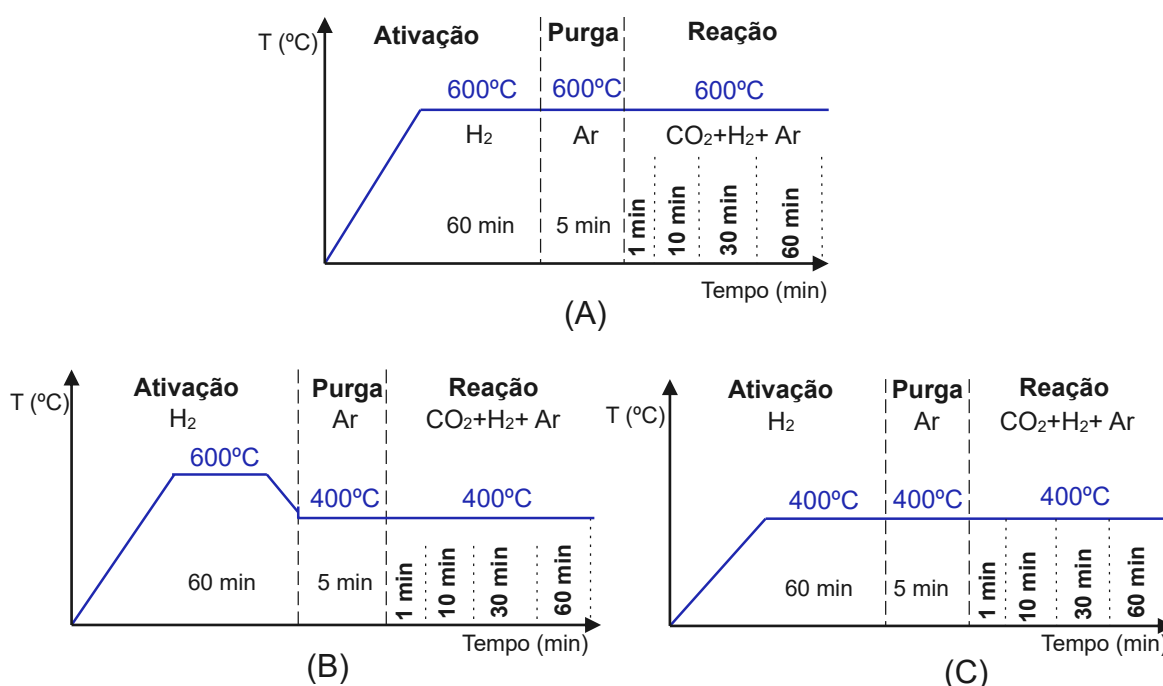


Figura 27. Esquema representativo dos experimentos de Drifts *in situ*. (A) Temperatura de ativação=600°C e Temperatura de reação=600°C; (B) Temperatura de ativação=600°C e Temperatura de reação=400°C; (C) Temperatura de ativação e Temperatura de reação= 400°C

5.5 AVALIAÇÃO DA HIDROGENAÇÃO DE CO₂ A MEOH VIA RWGS (CAMERE)

Com o objetivo de comparar o rendimento de metanol através da hidrogenação direta de CO₂ a MeOH e a hidrogenação de CO₂ a MeOH via reação de *shift* reverso (CAMERE), foram realizados testes catalíticos em 1 estágio (hidrogenação direta) e em 2 estágios (CAMERE), em sistemas não pressurizados.

5.5.1 Hidrogenação direta de CO₂ a MeOH (1 estágio)

Nos testes em 1 estágio foi utilizado o catalisador industrial CuO/ZnO/Al₂O₃ (ICI 53-1 catalyst). As condições de teste empregada encontram-se na Tabela 6, estas condições foram baseadas no trabalho de Yang *et al.* (2022) que estudaram o rendimento de metanol em 1 e 2 estágios em um sistema não pressurizado. Vale salientar que a linha entre o forno e o cromatógrafo foi mantida aquecida a 100°C para evitar a condensação do MeOH. Os testes de hidrogenação direta de CO₂ foram realizados durante 8 horas de reação. Em sequência foi realizado um segundo teste para avaliar a reatividade do CO e CO₂ através da hidrogenação da mistura CO/CO₂ a metanol, nas mesmas condições do teste em 1 estágio. O esquema dos testes catalíticos de hidrogenação direta de CO₂ a MeOH e da hidrogenação da mistura CO/CO₂ a MeOH está representado na Figura 28.

Tabela 6. Condições de teste do reator de síntese de MeOH

Condições de teste	Reator de síntese de MeOH
Catalisador	CuO/ZnO/Al ₂ O ₃
Temp. de redução (°C)	300
Fluxo de H ₂ para redução (mL.min ⁻¹)	30
Temp. reação(°C)	210
Teste 1 → H ₂ /CO ₂	6:1
Teste 2 → H ₂ /(CO+CO ₂)	6:1
Fluxo total dos reagentes	50
GHSV (h ⁻¹)	13805
Massa do catalisador(mg)	200

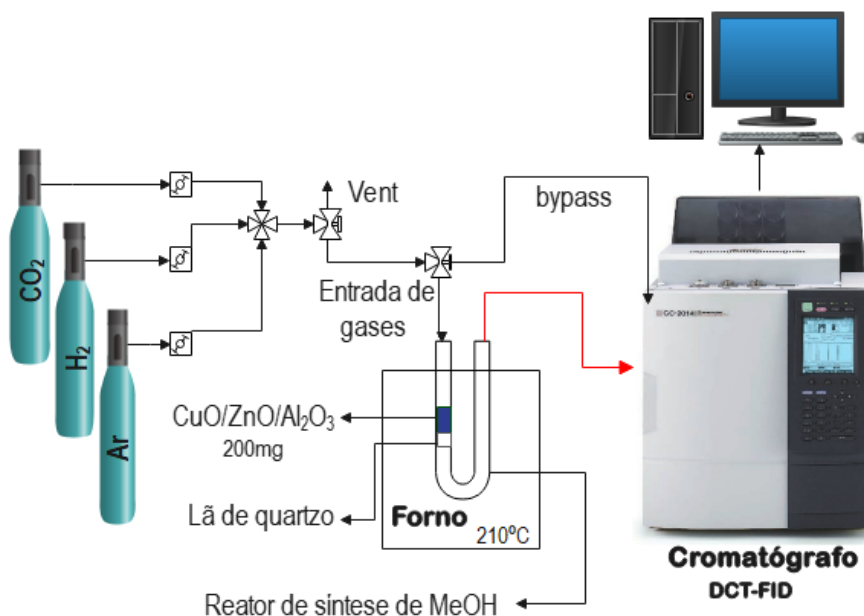


Figura 28. Esquema de teste catalítico de hidrogenação direta de CO₂ a MeOH (1 estágio)

5.5.2 Hidrogenação de CO₂ a MeOH via RWGS (2 estágios)

Os testes CAMERE foram realizados com dois reatores em série, sendo o primeiro reator de RWGS, para conversão de CO₂ em CO e H₂O e o segundo reator de síntese de metanol. As tubulações entre os dois reatores foram mantidas aquecidas a 100°C, para a remoção da água produzida na reação de RWGS. No reator de RWGS foram empregadas as condições de teste estabelecidas nos testes exploratórios de *shift* reverso, com o catalisador que obteve o melhor rendimento a CO nos testes comparativos. O reator de síntese de metanol seguiu com as mesmas condições estabelecidas nos testes de hidrogenação direta de CO₂ citadas no tópico anterior. O teste CAMERE foi realizado durante 5 horas de reação. A Tabela 7 apresenta as condições de teste empregadas nos reatores durante o teste CAMERE

Tabela 7. Condições de teste dos reatores de RWGS e de síntese de MeOH no CAMERE

Condições de teste	Reator de RWGS	Reator de síntese de MeOH
Catalisador	F ₁₅ C ₁₀ Ce ₅ A ^{SQ}	CuO/ZnO/Al ₂ O ₃
Temp. de redução (°C)	600	300
Fluxo de H ₂ para redução (mL.min ⁻¹)	30	30
Temp. reação	600	210
H ₂ /CO ₂	6:1	6:1
Fluxo total dos reagentes	50	50
GHSV (h ⁻¹)	13805	13805
Massa do catalisador(mg)	200	200

A conversão de CO₂ (X_{CO_2}) e o rendimento de metanol (Y_{MeOH}) foram obtidos a partir das Equações 24 e 25, verificadas no trabalho de Yang *et al.* (2022). Estas equações foram estabelecidas visando uma melhor comparação entre o sistema dos autores (Yang *et al.* 2022) e o presente trabalho, visto que, até o momento não foi evidenciado na literatura outro estudo com sistema CAMERE não pressurizado.

$$X_{CO_2}(\%) = 100 \times \frac{\sum \text{mols de todos os produtos}}{(\text{mols de CO}_2 \text{ na saída} + \sum \text{mols de todos os produtos})} \quad (24)$$

$$Y_{MeOH}(\%) = 100 \times \frac{\text{mols do produto}}{(\text{mols de CO}_2 \text{ na saída} + \sum \text{mols de todos os produtos})} \quad (25)$$

O esquema dos testes catalíticos via CAMERE (2 estágios) está representado na Figura 29.

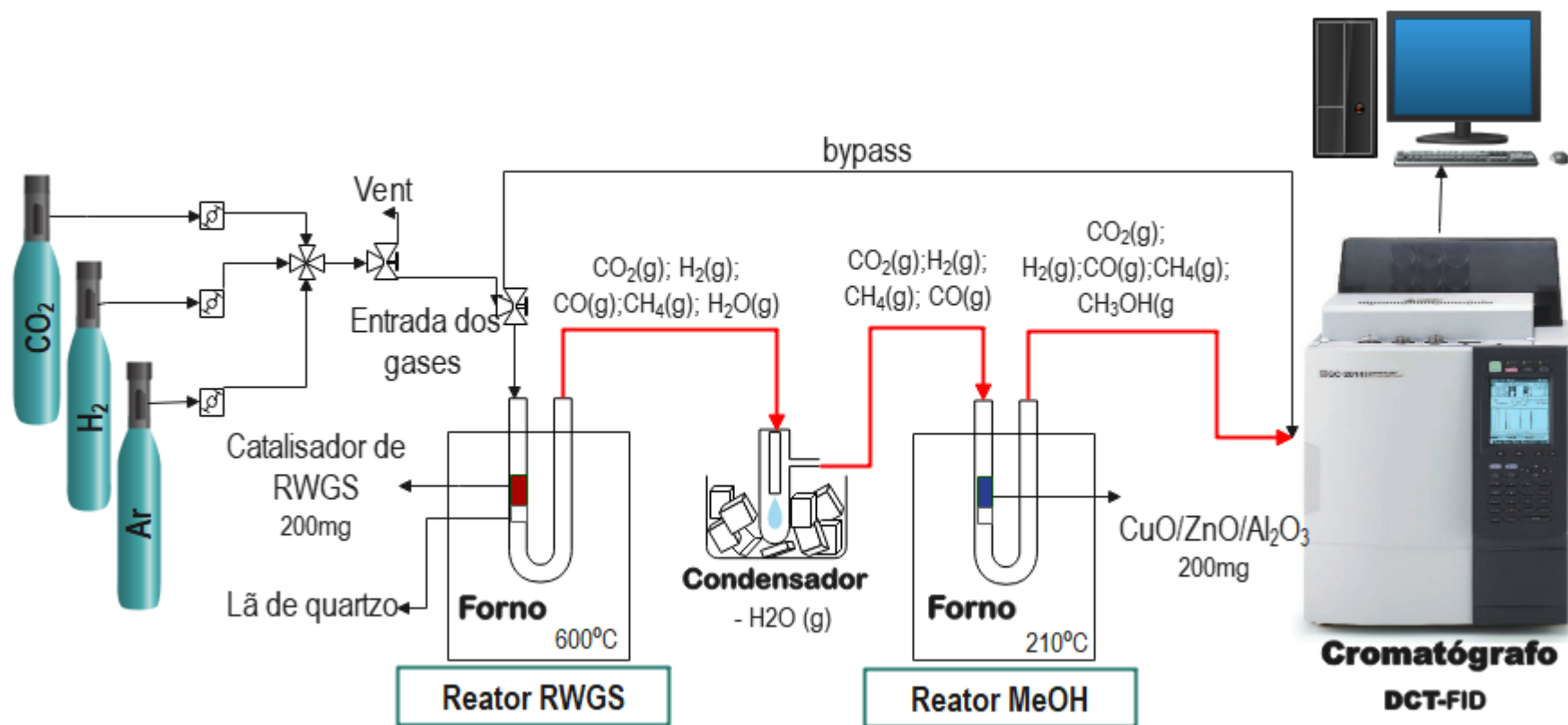


Figura 29. Esquema de teste catalítico de CAMERE (2 estágios)

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO – PARTE 1: PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

6.1 ANÁLISE ELEMENTAR

Os resultados da análise elementar por FRX dos catalisadores estão apresentados na Tabela 8. A composição química experimental dos catalisadores analisada por FRX não foram totalmente coerentes com a composição nominal desejada, conforme observado no percentual do erro relativo da Tabela 8.

A média dos erros relativos dos óxidos de ferro foi de 6,73% entre os catalisadores preparados na tese, enquanto que dos óxidos de cobre de 4,38% e dos óxidos de cério de 2,34%. A alumina apresentou a menor média de erro relativo entre os catalisadores (0,28%), isto ocorre em decorrência do material precursor do suporte ser oriundo de uma alumina comercial, diferente dos materiais precursores utilizados para obtenção dos outros óxidos, nitratos dos metais. Isto reduz possíveis erros de pesagem que costumam ocorrer quando se trabalha com compostos higroscópicos, como é o caso dos nitratos de ferro, cobre e cério, uma vez que, a hidratação dos materiais é inevitável durante a pesagem. Outras fontes de erros podem ter sido ocasionadas por perdas por transferência durante a preparação dos catalisadores, erro experimental do equipamento e erros decorrentes das curvas de calibração multielementar utilizadas para quantificação dos óxidos nos catalisadores.

O teor de CuO dos catalisadores $C_{10}A^{CP}$ e $C_{10}Ce_5A^{SQ}$ foi determinado por espectrofotometria do cobre por complexação da etilenodiamina (TOMIC; BERNARD,1962). O resultado do teor de CuO por FRX foi incoerente devido ao efeito matriz. Os catalisadores apresentaram uma composição química experimental de óxido de cobre de 10,23% e 10,56%, respectivamente, para o $C_{10}A^{CP}$ e $C_{10}Ce_5A^{SQ}$, próximos ao valor nominal de 10,00%. Assim o método espectrofotométrico foi adequado para a determinação de cobre nos catalisadores.

Por fim pode se considerar que a concordância entre a composição química nominal e experimental para todos os catalisadores foram satisfatórias, considerando as condições experimentais usadas.

Tabela 8. Análise elementar por WD-FRX dos catalisadores

Catalisador	Al ₂ O ₃ (%)			Fe ₂ O ₃ (%)			CuO (%)			K ₂ O (%)			CeO ₂ (%)		
	Nom	Exp	Erro (%)	Nom	Exp	Erro (%)	Nom	Exp	Erro (%)	Nom	Exp	Erro (%)	Nom	Exp	Erro (%)
F ₁₅ A ^{CP}	85,00	82,01	-3,52	15,00	16,93	12,87	-	-	-	-	1,06	-	-	-	-
F ₁₅ C ₅ A ^{CP}	80,00	80,24	0,30	15,00	14,22	-5,20	5,00	4,95	-1,00	-	0,59	-	-	-	-
F ₁₅ C ₁₀ A ^{CP}	75,00	72,16	-3,79	15,00	15,56	3,73	10,00	11,66	16,60	-	0,62	-	-	-	-
C ₁₀ A ^{CP}	90,00	89,62	-0,42	-	-	-	10,00	10,23*	2,30	-	0,15	-	-	-	-
Ce ₅ A ^{SQ}	95,00	93,88	-1,18	-	-	-	-	-	-	-	-	-	5,00	5,79	15,80
F ₁₅ Ce ₅ A ^{SQ}	80,00	82,43	3,04	15,00	12,71	-15,27	-	-	-	-	-	-	5,00	4,72	-5,60
F ₁₅ C ₅ Ce ₅ A ^{SQ}	75,00	78,07	4,09	15,00	12,33	-17,80	5,00	4,73	-5,40	-	-	-	5,00	4,58	-8,40
F ₁₅ C ₁₀ Ce ₅ A ^{SQ}	70,00	70,83	1,19	15,00	12,34	-17,73	10,00	11,61	16,10	-	-	-	5,00	4,98	-0,40
C ₁₀ Ce ₅ A ^{SQ}	85,00	84,44	-0,66	-	-	-	10,00	10,56*	5,60	-	-	-	5,00	5,00	0
F ₁₅ C ₅ Ce ₅ A SM	75,00	76,98	2,64	15,00	13,83	-7,80	5,00	4,47	-10,60	-	-	-	5,00	4,40	-12,00
F ₁₅ C ₁₀ Ce ₅ A SM	70,00	70,85	1,21	15,00	14,01	-6,60	10,00	11,14	11,40	-	-	-	5,00	4,71	-5,80
Média (%)	-	-	0,28	-	-	6,73	-	-	4,38	-	-	-	-	-	2,34

* Determinado por análise espectrofotométrica do Cu por etilenodiamina

Nom= valor nominal

Exp=valor experimental

6.2 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA DOS CATALISADORES PRÉ-CALCINAÇÃO

A análise termogravimétrica (TG/DTG) dos catalisadores secos a 100°C foram realizadas visando o estudo da natureza das espécies formadas durante as etapas de preparação dos catalisadores, nos diferentes métodos empregados na tese, além de definir a melhor temperatura de calcinação. A Figura 30 apresenta as curvas da TG(A) e DTG(B) dos catalisadores preparados pelo método de coprecipitação sobre o suporte e TG(C) e DTG(D) dos catalisadores preparados por impregnação.

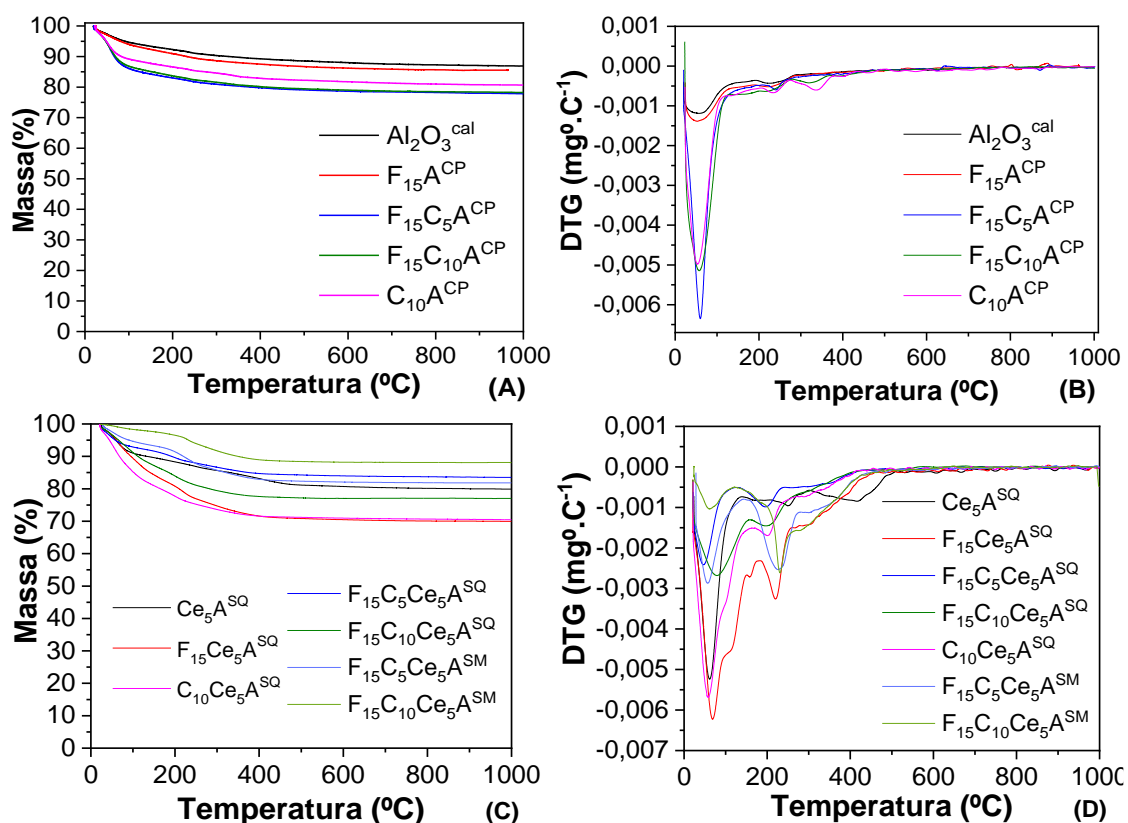
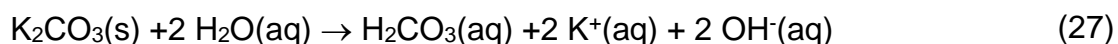
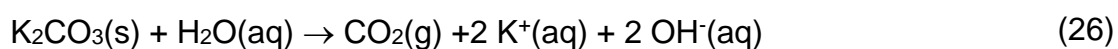


Figura 30. Análise térmica dos catalisadores pré-calcinados preparados pelo método de coprecipitação sobre o suporte e impregnação em ar sintético. Coprecipitados, (A)TG e (B) DTG, Impregnados, (C)TG e (D) DTG (m≅10mg; Fluxo de ar= 50mL.min⁻¹; Taxa de aquecimento=10°C.min⁻¹)

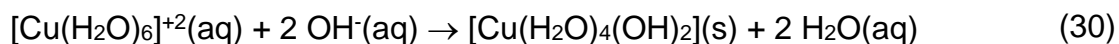
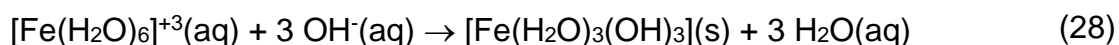
Inicialmente os nitratos Fe(NO₃)₃.9H₂O e Cu(NO₃)₃.3H₂O são solubilizados e formam aquo-complexos de Fe e Cu, nos dois métodos de preparação dos catalisadores. Sugere-se que os aquo-complexos formados são os complexos octaédricos [Fe(H₂O)₆]⁺³(aq) e [Cu(H₂O)₆]⁺²(aq), em virtude da maior estabilidade dessas espécies e da observação da cor da solução formada,

sendo de cor amarelo-amarronzado e azul, respectivamente. O $\text{NO}_3^-(\text{aq})$ é liberado na solução como contra-íon e pode se depositar parcialmente no suporte ou retornar a estrutura dos complexos.

Com relação aos catalisadores preparados por coprecipitação sobre o suporte, os aquo-complexos $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+3}(\text{aq})$ e $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+2}(\text{aq})$ são coprecipitados por meio do agente precipitante, carbonato de potássio. O K_2CO_3 quando em contato com a água libera os íons K^+ e OH^- , conforme Equação 26, ou com menor possibilidade através da Equação 27, nesta última equação pode haver liberação de carbonatos como contra-íons.

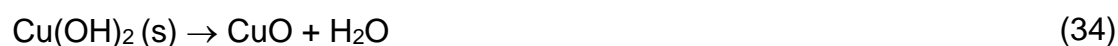
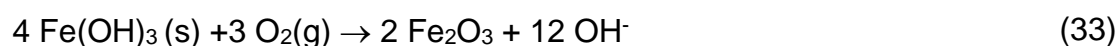


No meio básico, gerado pelas hidroxilas do agente precipitante, os aquo-complexos podem formar os precipitados de ferro, $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3](\text{s})$ e $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})$, e precipitados de cobre, $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2](\text{s})$ e $\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{s})$, conforme Equações 28, 29, 30 e 31, respectivamente. Na etapa de secagem a 100°C , que ocorre após a coprecipitação sobre o suporte, parte da água fisissorvida no catalisador é evaporada, no entanto a temperatura não é suficientemente alta para evaporação da água de cristalização e sugere-se a permanência das espécies obtidas na etapa de coprecipitação.



Desse modo, através das curvas TG/DTG da Figura 37 (A e B), referentes aos catalisadores coprecipitados sobre o suporte observa-se a presença de 3 eventos de perda de massa. O primeiro evento com maior perda de massa ocorre até aproximadamente 200°C e é atribuído à desidratação por evaporação da água fisissorvida. Os eventos 2 e 3 nas faixas de $200\text{-}280^\circ\text{C}$ e $280\text{-}430^\circ\text{C}$, respectivamente, podem ser atribuídos à perda da água de cristalização de

$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3](\text{s})$ e $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2](\text{s})$ que ocorre nesta ampla faixa de temperatura, seguido pela desidroxilação dos hidróxidos para formação dos óxidos de ferro e cobre. A desidroxilação completa pode ocorrer diretamente por decomposição térmica e/ou pela reação sob aquecimento dos hidróxidos com a atmosfera oxidante, conforme Equações 32, 33, 34 e 35.



No que tange aos catalisadores impregnados observa-se uma diferença nos perfis das curvas TG/DTG na Figura 30(C e D) em relação aos catalisadores coprecipitados sobre o suporte na Figura 30 (A e B). Do mesmo modo nota-se 3 eventos de perda de massa para os catalisadores impregnados, porém estes diferem sutilmente na faixa de temperatura dos eventos e significativamente na intensidade e largura dos picos de DTG nos eventos 2 e 3 em comparação com os catalisadores coprecipitados sobre o suporte.

Isto sugere que podem estar sendo formadas espécies diferentes nos dois métodos durante a preparação dos catalisadores. O método de impregnação favorece o maior tempo de contato da solução impregnante com o suporte, além de estar sob aquecimento. Desse modo, os contra-íons de NO_3^- liberados na solução na etapa de solubilização dos nitratos para formação dos complexos $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{+3}(\text{aq})$ e $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+2}(\text{aq})$ podem retornar para estrutura dos complexos mais facilmente durante a impregnação. Isto pode favorecer a formação de espécies mais instáveis, como hidroxí-nitratos de Fe e/ou Cu na impregnação, que podem permanecer após a etapa de secagem a 100°C (GAO; CHANG, 2022). A decomposição térmica de espécies de hidroxí-nitratos, além dos hidróxidos que são favoravelmente formados na impregnação $\text{Fe}(\text{OH})_3$ e $\text{Cu}(\text{OH})_2$, pode ter favorecido o aumento da intensidade dos eventos de perda de massa, bem como, o deslocamento dos eventos 2 e 3 para temperaturas superiores em comparação as temperaturas dos eventos 2 e 3 dos catalisadores coprecipitados sobre o suporte.

Desse modo, em virtude das diferenças nas curvas TG/DTG e dos métodos de preparação dos catalisadores sugere-se que podem estar sendo formadas na superfície dos suportes espécies distintas de óxidos de ferro e cobre durante as etapas de preparação dos catalisadores. A análise de DRX é mais indicada para confirmação das suposições iniciais realizadas pela análise térmica. A temperatura de calcinação foi definida em 700°C, apesar da possível formação das fases óxidas em temperaturas até 600°C. Foi determinada uma temperatura mais elevada para garantir a completa remoção de possíveis contra-íons de nitratos e principalmente carbonatos que venham a depositar-se na superfície do suporte. A decomposição térmica dos carbonatos necessita de temperaturas elevadas, por volta de 600-800°C (PETRIELLI, 2008). Além disso, por volta de 700°C ocorre a estabilidade da perda de massa dos catalisadores.

A Tabela 9 apresenta os dados das curvas de TG/DTG para os catalisadores preparados por coprecipitação sobre o suporte e impregnação.

Tabela 9. Dados das curvas TGA/DTG para os catalisadores preparados por coprecipitação sobre o suporte e impregnação

Catalisador	Temperatura (°C)	Perda de Massa (%)	Evento	Cinzas (%)
F ₁₅ A ^{CP}	23,51 - 188,09	9,00	(i)	3,15
	188,09 - 292,89	2,25	(ii) e (iii)	
	292,89 - 430,00	1,50		
F ₁₅ C ₅ A ^{CP}	20,04 - 222,84	17,46	(i)	3,03
	222,84 - 260,13	1,00	(ii) e (iii)	
	260,13 - 430,00	2,03		
F ₁₅ C ₁₀ A ^{CP}	22,71 - 127,36	14,21	(i)	5,92
	127,36 - 291,54	4,08	(ii) e (iii)	
	291 - 430,00	1,85		
C ₁₀ A ^{CP}	23,24 - 120,52	11,36	(i)	6,02
	120,52 - 279,33	3,71	(ii) e (iii)	
	279,3 - 430,00	2,31		
Ce ₅ A ^{SQ}	23,28 - 137,93	10,10	(i)	8,64
	137,93 - 302,45	4,30	(ii) e (iii)	
	302,45 - 484,00	4,34		
F ₁₅ Ce ₅ A ^{SQ}	21,02- 181,77	17,93	(i)	11,06
	181,77- 252,45	5,25	(ii) e (iii)	
	252,45- 460,00	5,81		
F ₁₅ C ₅ Ce ₅ A ^{SQ}	22,32 - 122,97	7,67	(i)	7,93
	122,97 - 247,85	4,35	(ii) e (iii)	
	247,85 - 460,00	3,58		
F ₁₅ C ₁₀ Ce ₅ A ^{SQ}	21,31- 155,13	13,14	(i)	9,53
	155,13 - 264,93	6,24	(ii) e (iii)	
	264,93 - 460,00	3,29		
C ₁₀ Ce ₅ A ^{SQ}	21,68 -164,47	19,93	(i)	8,76
	164,47- 264,86	5,34	(ii) e (iii)	
	264,86 - 460,00	3,42		
F ₁₅ C ₅ Ce ₅ A SM	15,81- 258,78	39,71	(i)	5,38
	258,78 - 412,32	3,58	(ii) e (iii)	
	490,32 - 460,00	1,80		
F ₁₅ C ₁₀ Ce ₅ A SM	25,05 - 165,54	3,90	(i)	8,16
	165,54 - 259,35	3,32	(ii) e (iii)	
	259,35 - 460,00	4,84		

6.3 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X (DRX)

A Figura 31 apresenta os difratogramas de raios X dos catalisadores preparados pelo método de coprecipitação sobre o suporte, secos a 100°C. Observa-se que nesta etapa de preparo, os catalisadores são praticamente amorfos, apresentando apenas a fase cristalina do suporte de alumina, γ -Al₂O₃ (cúbica), em 2θ igual a 37,53°, 39,56°, 45,51° e 67,30°.

A fase γ -Al₂O₃ foi identificada nas amostras secas a 100°C pois o método de coprecipitação sobre o suporte utiliza a alumina comercial como precursora, então é esperado que esta fase seja observada já na etapa de secagem. No entanto, a alumina é naturalmente pouco cristalina de modo que mesmo com a presença dessa fase, os catalisadores apresentam um perfil majoritariamente amorfo. Os componentes ativos de ferro e cobre não foram identificados no difratograma das amostras secas a 100°C. Isto corrobora com as premissas estabelecidas no tópico anterior e com a curva TG/DTG da Figura 30, em que, nesta etapa estão presentes nos catalisadores principalmente os hidróxidos de ferro e cobre e apenas em temperaturas acima de 200°C, se inicia a decomposição térmica dos hidróxidos. Desse modo, nas amostras secas a 100°C ainda estão presentes os hidróxidos que são naturalmente amorfos.

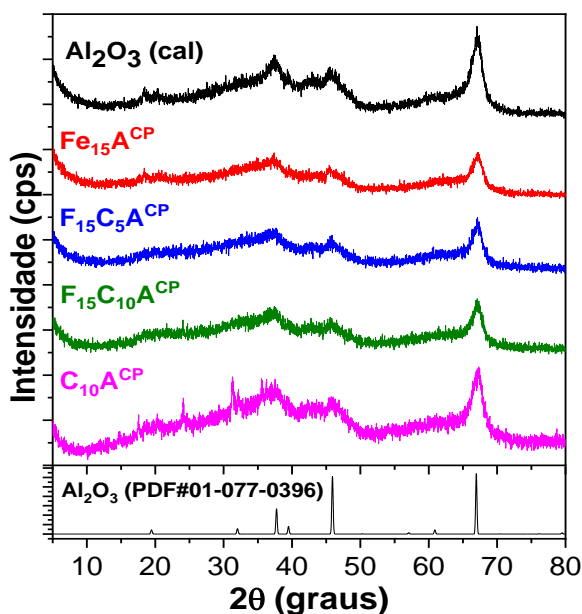


Figura 31. Difratograma de raios X dos catalisadores preparados pelo método de coprecipitação, secos a 100°C

Após a calcinação a 700°C (Figura 32), os picos de menor intensidade em 2θ igual a 37,53° e 39,56° referentes a γ - Al_2O_3 ficam mais evidentes nos catalisadores. No entanto a $\text{Al}_2\text{O}_3^{\text{cal}}$ ainda apresenta um perfil majoritariamente amorfo, mesmo após a calcinação. A fase cristalina γ - Al_2O_3 é majoritária na maioria dos catalisadores, com percentual acima de 39%, segundo o método semiquantitativo do HighScore Plus® (Tabela 10).

Os catalisadores contendo ferro apresentam picos característicos da fase hematita (Fe_2O_3) e da fase magnetita (Fe_3O_4), que é um espinélio cúbico invertido. A hematita é a fase dominante nos catalisadores de $\text{F}_{15}\text{A}^{\text{CP}}$ (24,2%) e $\text{F}_{15}\text{C}_5\text{A}^{\text{CP}}$ (44%), conforme consta na Tabela 10. A fase magnetita é menos expressiva nestes catalisadores, no entanto, picos característicos dessa fase, em 2θ igual a 30,4° e 37,4°, são evidenciados. Os catalisadores $\text{F}_{15}\text{A}^{\text{CP}}$ e $\text{F}_{15}\text{C}_5\text{A}^{\text{CP}}$ apresentam 13,1% e 17% da fase magnetita, respectivamente.

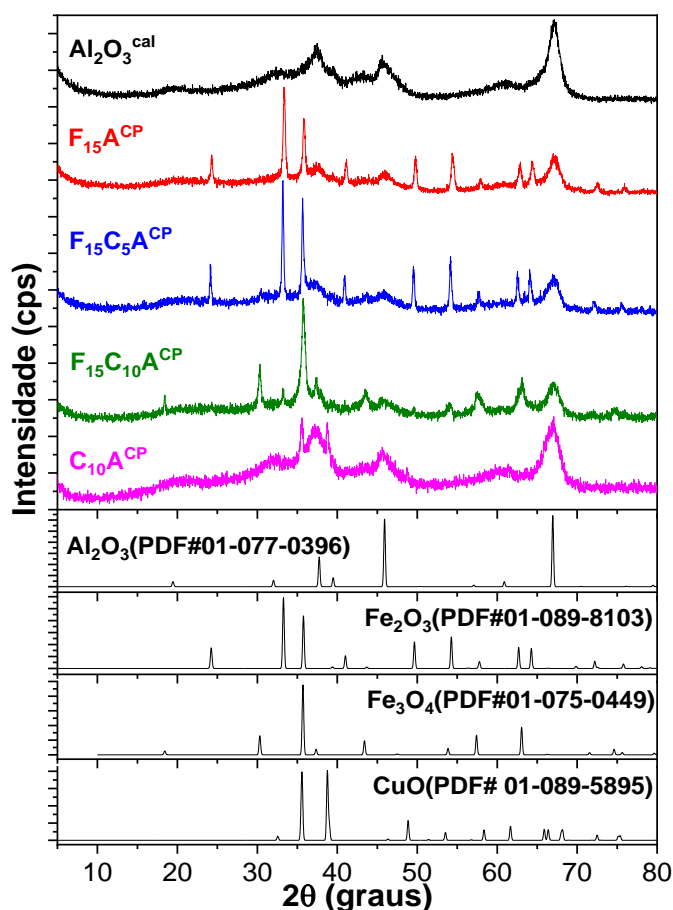


Figura 32. Difratoograma de raios X dos catalisadores preparados pelo método de coprecipitação, calcinados a 700°C.

Tabela 10. Composição de fases pelo método semiquantitativo (HighScore Plus®) dos catalisadores preparados pelo método de coprecipitação, calcinados a 700°C

Catalisador	Teor de fases (%)			
	Al ₂ O ₃ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	Fe ₃ O ₄ (%)	CuO (%)
F ₁₅ A ^{CP}	62,6	24,2	13,1	-
F ₁₅ C ₅ A ^{CP}	39	44	17	-
F ₁₅ C ₁₀ A ^{CP}	41	25	34	-
C ₁₀ A ^{CP}	72	-	-	28

A adição de cobre aos catalisadores resulta no aumento da fase magnetita, sendo que, no catalisador com maior teor de cobre (F₁₅C₁₀A^{CP}) esta fase é majoritária com 34% em relação à fase hematita, com 25% (Tabela 10). Observa-se no catalisador F₁₅C₁₀A^{CP} o surgimento de picos característicos da fase magnetita em 2θ igual a 18,43°, 43,55° e 63,15° e o aumento da intensidade dos picos em 30,4° e 37,4°, pouco expressivos no catalisador com menor teor de cobre. Desse modo, a influência da adição de Cu aos catalisadores é evidente nos difratogramas pelo aumento dos picos referentes à da fase magnetita, confirmado pela análise semiquantitativa (Tabela 10). No entanto, não são observados picos referentes ao óxido de cobre nos catalisadores à base de ferro, isto sugere que o Cu possa estar substituído na rede do espinélio ou parcialmente disperso sobre o suporte, assim, não é detectável no DRX dos catalisadores.

O catalisador C₁₀A^{CP} apresentou picos referentes ao CuO monoclinico (28%) e ao suporte γ-Al₂O₃ (72%). Não foram observados picos referentes ao K₂O nos catalisadores coprecipitados sobre o suporte, apesar da análise elemental por WD-FRX indicar a presença desse óxido (Tabela 8). A presença de potássio também foi evidenciada no mapeamento por EDS sobre a micrografia do catalisador F₁₅C₁₀A^{CP} obtida por MEV, apresentada no **APÊNDICE E**. Provavelmente, os picos não foram evidenciados em virtude de a quantidade residual do agente precipitante no catalisador estar em forma de pequenas partículas bastante dispersas sobre o suporte.

A Figura 33 apresenta os difratogramas de raios X dos catalisadores preparados pelo método de impregnação sequencial e simultânea, secos a 100°C. Os perfis obtidos foram comparados com os padrões disponíveis na base de dados ICSD e analisados no *HighScore Plus®* no modo semiquantitativo. A composição das fases é mostrada na Tabela 11

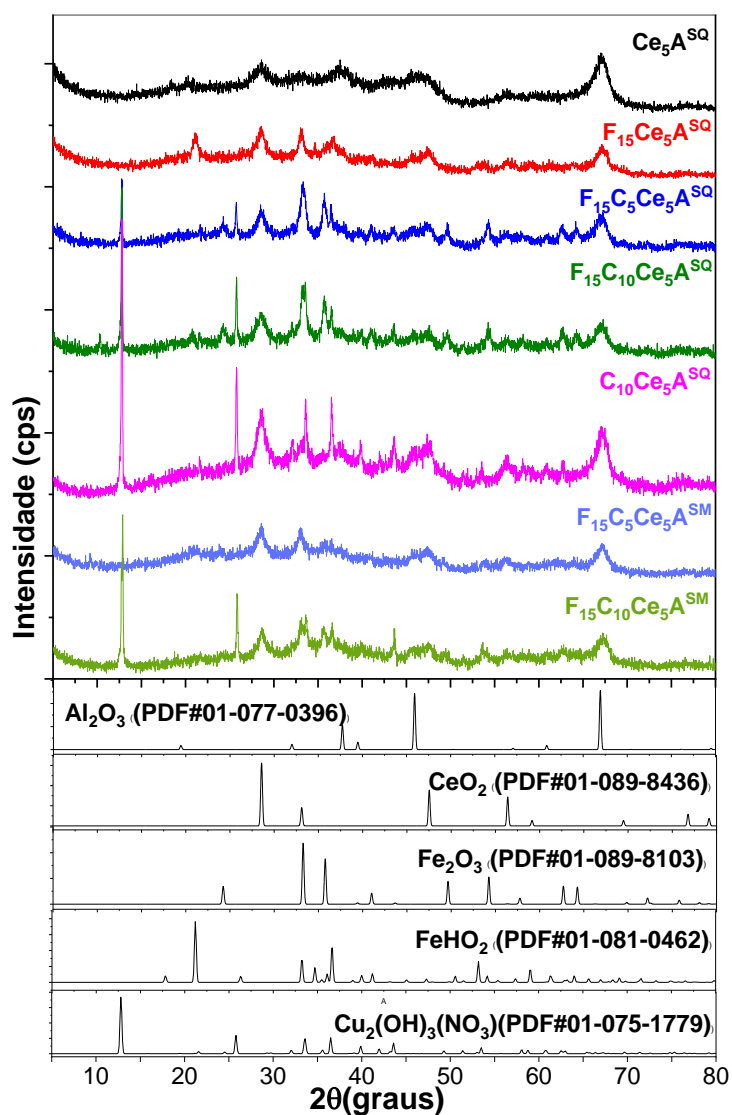


Figura 33. Difratoograma de raios X dos catalisadores preparados pelo método de impregnação sequencial e simultânea, secos a 100°C

Tabela 11. Composição de fases pelo método semiquantitativo (HighScore Plus®) dos catalisadores pelo método de impregnação sequencial e simultânea, secos a 100°C.

Catalisador	Teor de fases (%)				
	Al ₂ O ₃ (%)	CeO ₂ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	FeHO ₂ (%)	Cu ₂ (OH) ₃ (NO ₃) (%)
Ce ₅ A ^{SQ}	98	2	-	-	-
F ₁₅ Ce ₅ A ^{SQ}	71	4	-	25	-
F ₁₅ C ₅ Ce ₅ A ^{SQ}	26,3	4	35,4	-	34,3
F ₁₅ C ₁₀ Ce ₅ A ^{SQ}	25	4	34	-	37
C ₁₀ Ce ₅ A ^{SQ}	38,4	3	-	-	58,6
F ₁₅ C ₅ Ce ₅ A SM	61	10	25	4	-
F ₁₅ C ₁₀ Ce ₅ A SM	45	4	34	-	17

O perfil do difratograma dos catalisadores secos a 100°C, preparados por impregnação sequencial (Figura 33) difere significativamente dos catalisadores preparados por coprecipitação sobre o suporte (Figura 31). Os catalisadores preparados por coprecipitação são predominantemente amorfos após a secagem, visto que, os catalisadores ainda não tiveram nenhuma etapa de calcinação e nesta etapa as espécies ativas estão provavelmente na forma de hidróxidos, que são amorfos. Em contrapartida, os catalisadores preparados por impregnação sequencial apresentam perfil majoritariamente cristalino já na etapa de secagem a 100 °C. Isso se deve ao fato de que o método consiste em impregnações e calcinações sucessivas em mais de 1 ciclo, o que favorece a formação dos óxidos antes da etapa final de calcinação. Ou seja, na etapa de secagem a 100°C os catalisadores impregnados já tiveram no mínimo 1 ciclo de impregnação e calcinação. Após este primeiro ciclo de calcinação a 700°C já ocorre a formação dos óxidos e conseqüentemente aumenta a cristalinidade dos catalisadores em relação aos catalisadores coprecipitados sobre o suporte. Isto corrobora com a análise das curvas as TG/DTG da Figura 30

A mesma analogia supracitada pode ser empregada ao comparar os catalisadores $F_{15}C_5Ce_5A^{SM}$ e $F_{15}C_{10}Ce_5A^{SM}$ preparados pelo método de impregnação simultânea com os catalisadores similares preparados por impregnação sequencial ($F_{15}C_5Ce_5A^{SQ}$ e $F_{15}C_{10}Ce_5A^{SQ}$) secos a 100°C, Figura 33. Os catalisadores impregnados simultaneamente na etapa de secagem a 100°C tiveram apenas 1 ciclo de calcinação, decorrente da etapa de formação do suporte misto Ce_5A^{SQ} . Enquanto que os catalisadores impregnados sequencialmente na etapa de secagem a 100°C já tiveram 2 ciclos de calcinações: um decorrente da formação do suporte e o outro decorrente da formação do catalisador à base de ferro que foi sequencialmente impregnado com diferentes teores de Cu, antes da calcinação final. Em virtude do maior número de calcinações os catalisadores $F_{15}C_5Ce_5A^{SQ}$ e $F_{15}C_{10}Ce_5A^{SQ}$ apresentam perfil mais cristalino do que os catalisadores $F_{15}C_5Ce_5A^{SM}$ e $F_{15}C_{10}Ce_5A^{SM}$ na etapa de secagem a 100°C.

O suporte misto de Ce_5A^{SQ} apresentou picos de difração característicos da fase cristalina $\gamma-Al_2O_3$, sendo essa a fase majoritária com 98% e picos de difração do óxido de cério (CeO_2) representando 2% do suporte, segundo método semiquantitativo do *HighScore Plus* (Tabela 11). O suporte misto

apresentou as duas fases segregadas, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e CeO_2 , sugerindo que o cério não foi incorporação na estrutura da alumina.

O catalisador $\text{F}_{15}\text{Ce}_5\text{A}^{\text{SQ}}$ apresentou picos de difração das fases cristalinas do suporte misto, sendo 71% de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e 4% de CeO_2 , além de evidenciar picos de difração em 2θ igual a 21° , $34,6^\circ$, $36,7^\circ$ e 54° referentes à fase goethita $\text{FeO}(\text{OH})$, representando 25% da amostra. Sugere-se que a fase goethita foi formada durante a impregnação sob aquecimento do aquo-complexo $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+3}$ no suporte, conforme análise realizada no tópico 6.2, a degradação térmica dessa fase pode ser evidenciada entre os eventos 2 e 3 da curva TG/DTG da Figura 30.

Os catalisadores $\text{F}_{15}\text{C}_5\text{Ce}_5\text{A}^{\text{SQ}}$ e $\text{F}_{15}\text{C}_{10}\text{Ce}_5\text{A}^{\text{SQ}}$, já apresentam nessa etapa da síntese (secagem a 100°C) a fase cristalina hematita (Fe_2O_3), com percentuais acima de 34% e consequentemente não foi evidenciado a fase goethita $\text{FeO}(\text{OH})$. Isto ocorre devido ao aumento do ciclo de calcinação na preparação destes catalisadores em comparação ao catalisador $\text{F}_{15}\text{Ce}_5\text{A}^{\text{SQ}}$. Desse modo, na etapa de secagem a 100°C já houve a degradação térmica da fase goethita e formação da hematita.

Além disso, foram evidenciados na Figura 33 e Tabela 11 picos de difração em 2θ igual a $12,86^\circ$, $25,9^\circ$ e $43,6^\circ$ que podem ser atribuídos à fase $\text{Cu}_2(\text{OH})_3(\text{NO}_3)$, monoclinico. O percentual dessa fase foi de 34,4% para $\text{F}_{15}\text{C}_5\text{Ce}_5\text{A}^{\text{SQ}}$ e 37% para $\text{F}_{15}\text{C}_{10}\text{Ce}_5\text{A}^{\text{SQ}}$. O catalisador à base de cobre, $\text{C}_{10}\text{Ce}_5\text{A}^{\text{SQ}}$, apresenta majoritariamente a fase $\text{Cu}_2(\text{OH})_3(\text{NO}_3)$, representando 58,6%. A presença dessa fase corrobora com a análise realizada no Tópico 6.2 em que sugere-se que durante a impregnação os contra-íons de NO_3^- liberados na solução na etapa de solubilização dos nitratos, podem retornar para estrutura dos complexos e formar espécies de hidroxí-nitratos de cobre. A decomposição dessa fase ocorre entre os eventos 2 e 3 apresentados na curva TG/DTG da Figura 30.

A Figura 34 apresenta os difratogramas de raios X dos catalisadores preparados pelo método de impregnação, calcinados a 700°C . O suporte misto $\text{Ce}_5\text{A}^{\text{SQ}}$ apresenta picos característicos da fase cristalina de CeO_2 em 2θ igual a $28,43^\circ$; $33,12^\circ$; $47,63^\circ$; $56,37^\circ$ e $77,01^\circ$ e da fase $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ em $37,44^\circ$; $39,48^\circ$; $45,54^\circ$; e $67,31^\circ$. Os catalisadores à base de ferro apresentaram picos referentes ao suporte misto de $\text{Ce}_5\text{A}^{\text{SQ}}$, bem como, picos característicos da fase hematita

(Fe_2O_3). Não foi possível visualizar picos da fase magnetita (Fe_3O_4) em nenhum dos catalisadores, o que difere dos catalisadores preparados por coprecipitação sobre o suporte (Figura 32). Sugere-se que a formação da magnetita nos catalisadores coprecipitados sobre o suporte pode ter ocorrido devido ao maior contato entre os aquo-complexos de ferro e cobre durante as etapas de preparação do catalisador, essa maior interação pode ter favorecido a formação de espécies de Fe^{+3} e Fe^{+2} da magnetita, diferente dos impregnados sequencialmente que são preparados com menor interação entre os componentes ativos. Apenas o catalisador com maior teor de Cu ($\text{F}_{15}\text{C}_{10}\text{Ce}_5\text{A}^{\text{SQ}}$) e o $\text{C}_{10}\text{Ce}_5\text{A}^{\text{SQ}}$ apresentaram picos da fase cristalina CuO, em 2θ igual a $38,7^\circ$; $35,60^\circ$; $48,7^\circ$; $53,58^\circ$; $61,64^\circ$.

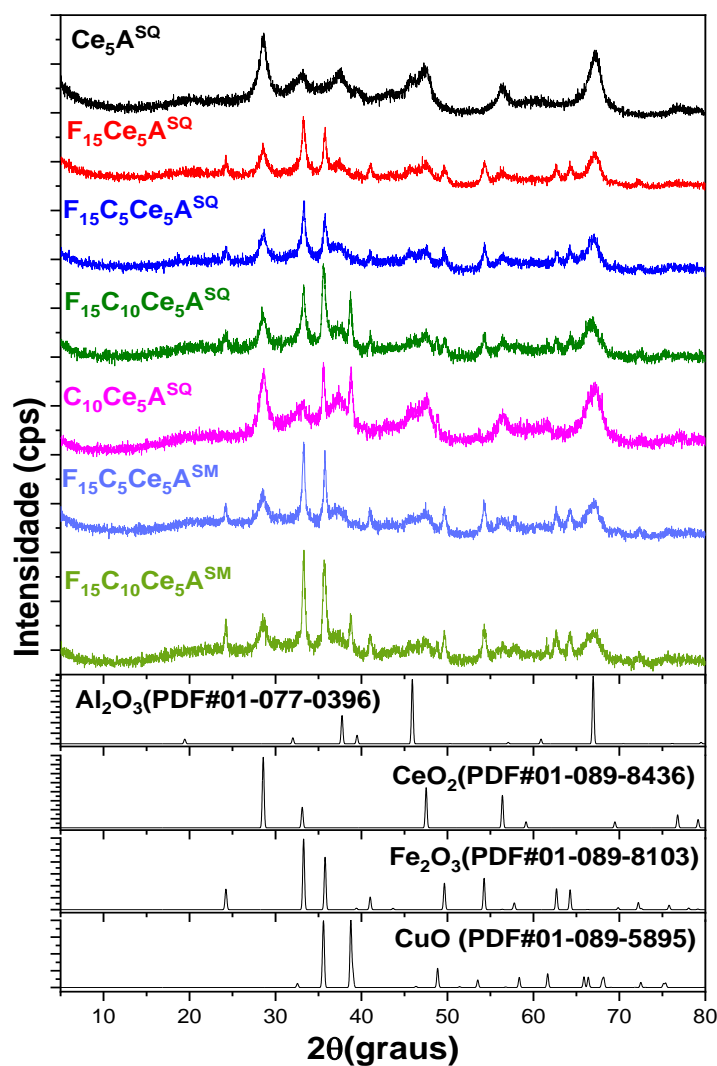


Figura 34. Difratoograma de raios X dos catalisadores preparados pelo método de impregnação sequencial e simultânea, calcinados a 700°C

A composição das fases cristalinas dos catalisadores preparados pelo método de impregnação sequencial e simultânea é mostrada na Tabela 12. Os perfis obtidos foram comparados com os padrões disponíveis na base de dados ICSD e analisados no *HighScore Plus®*, no modo semiquantitativo.

Tabela 12. Composição de fases pelo método semiquantitativo (HighScore Plus®) dos catalisadores pelo método de impregnação sequencial e simultânea, calcinados a 700°C.

Catalisador	Teor de fases (%)			
	Al ₂ O ₃ (%)	CeO ₂ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	CuO (%)
Ce ₅ A ^{SQ}	92	8	-	-
F ₁₅ Ce ₅ A ^{SQ}	56,6	5,1	38,4	-
F ₁₅ C ₅ Ce ₅ A ^{SQ}	41	7	52	-
F ₁₅ C ₁₀ Ce ₅ A ^{SQ}	39	4	29	28
C ₁₀ Ce ₅ A ^{SQ}	79	5	-	16
F ₁₅ C ₅ Ce ₅ A SM	24	7	69	-
F ₁₅ C ₁₀ Ce ₅ A SM	4	4	60,4	31,7

Após a calcinação, os catalisadores F₁₅C₅Ce₅ASM e F₁₅C₁₀Ce₅ASM preparados por impregnação simultânea apresentaram as mesmas fases cristalinas que os catalisadores similares preparados por impregnação sequencial, F₁₅C₅Ce₅A^{SQ} e F₁₅C₁₀Ce₅A^{SQ}, conforme Figura 34 e Tabela 12. No entanto, os picos característicos da fase hematita são mais intensos nos catalisadores impregnados simultaneamente que nos catalisadores impregnados sequencialmente. Esse resultado é confirmado pela Tabela 12 em que são observados valores percentuais da hematita maiores nos catalisadores impregnados simultaneamente. Isto pode ser atribuído a maior dispersão dos óxidos de ferro no suporte nos catalisadores impregnados sequencialmente, e conseqüentemente, a maior dispersão pode ter sido gerada por uma interação metal-suporte mais forte que na impregnação simultânea. Desse modo, sugere-se que a interação metal-suporte mais forte acarretou na maior dispersão da hematita sobre o suporte misto Ce₅A^{SQ} nos catalisadores impregnados sequencialmente.

O entendimento das mudanças estruturais e eletrônicas após a etapa de ativação dos catalisadores foram estudadas através das análises de DRX dos catalisadores F₁₅C₁₀A^{CP} e F₁₅C₁₀Ce₅A^{SQ} reduzidos a 600°C, em forno de aquecimento externo ao equipamento de DRX. Estes catalisadores foram

escolhidos por serem amostras mais representativas para o trabalho. A Figura 35 apresenta o difratograma de $F_{15}C_{10}A^{CP}$ e $F_{15}C_{10}Ce_5A^{SQ}$ reduzidos a $600^{\circ}C$.

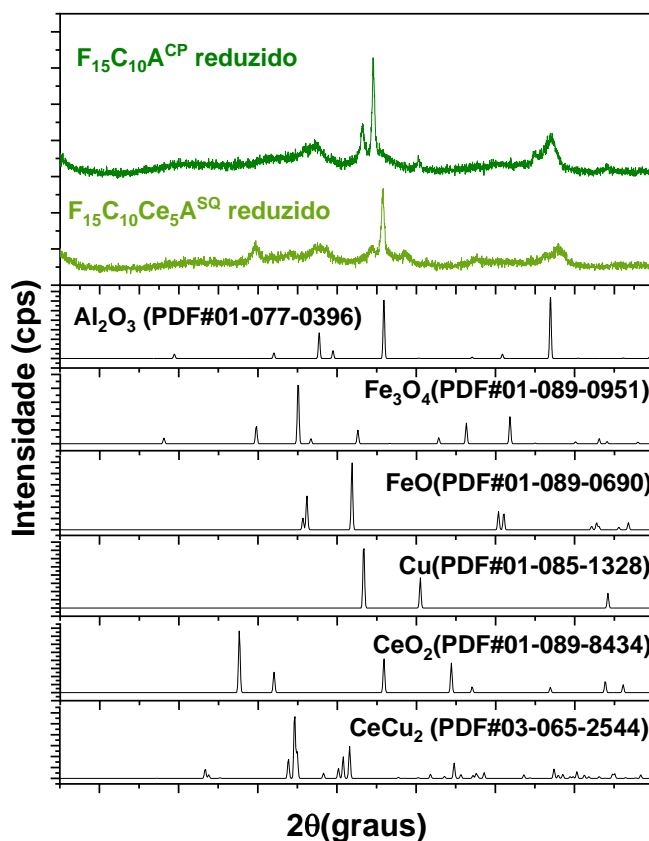


Figura 35. Difratograma de raios X dos catalisadores $F_{15}C_{10}A^{CP}$ e $F_{15}C_{10}Ce_5A^{SQ}$ reduzidos a $600^{\circ}C$

Observa-se no catalisador $F_{15}C_{10}A^{CP}$ a presença de duas fases de óxido de ferro segregadas, a magnetita (Fe_3O_4) e a wüstita (FeO). No DRX do catalisador calcinado, antes da redução, foi verificada a presença da hematita e magnetita neste catalisador. Desse modo a presença do Fe_3O_4 sugere que a hematita foi reduzida a magnetita, bem como, parte da magnetita foi reduzida a wüstita. Através da composição de fases obtidas pelo método semiquantitativo do *HighScore Plus*[®] (Tabela 13), percebe-se um maior percentual de Fe_3O_4 (4%) em relação a FeO (2%) mostrando a estabilidade dessa fase, que em geral, apesar da presença de FeO , é reduzida em temperaturas acima de $700^{\circ}C$.

Tabela 13. Composição de fases pelo método semiquantitativo (HighScore Plus®) dos catalisadores $F_{15}C_{10}A^{CP}$ e $F_{15}C_{10}Ce_5A^{SQ}$ reduzido

Catalisador	Teor de fases (%)					
	FeO (%)	Fe ₃ O ₄ (%)	Cu (%)	Al ₂ O ₃ (%)	CeO ₂ (%)	CeCu ₂ (%)
$F_{15}C_{10}A^{CP}$	2	4	6	88	-	-
$F_{15}C_{10}Ce_5A^{SQ}$	-	13	-	73	12	2

O controle na redução da Fe_2O_3 a Fe_3O_4 na etapa de ativação é muito importante, visto que a redução excessiva leva à formação de outras fases como wüstita e ferro metálico. Conforme já evidenciado, a fase Fe_3O_4 é a fase ativa para reação de *shift*, e espera-se que a mesma fase também possa facilitar a reação de *shift* reverso (SENGUPTA *et al.*, 2018). Assim, a presença da fase FeO poderia levar a uma redução do rendimento do catalisador na reação de *shift* reverso.

É possível observar a presença de Cu metálico segregado no catalisador após a redução, que pode estar associado à sinterização do Cu disperso na superfície do catalisador. A fase γ - Al_2O_3 referente ao suporte permanece no catalisador reduzido com 88%, conforme observado na Tabela 13.

No que tange ao catalisador preparado por impregnação sequencial $F_{15}C_{10}Ce_5A^{SQ}$, diferente do catalisador coprecipitado sobre o suporte e sem Ce ($F_{15}C_{10}A^{CP}$), foi observada apenas a presença da magnetita e não foram evidenciados picos de FeO. Desse modo, a céria pode ter atuado como um estabilizador, mantendo a redução da fase ativa, a magnetita. Bem como, a céria pode ter contribuído para manter o cobre metálico mais disperso, de modo que ele não foi detectado, como no catalisador $F_{15}C_{10}A^{CP}$. São evidenciados picos da fase segregada CeO_2 , provavelmente óxido de cério *bulk*, visto que, esta fase é mais estável, e, portanto, só é reduzido a temperaturas mais elevadas do que a temperatura de redução de 600°C utilizada nesse estudo.

6.4 ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

A Figura 36 apresenta os espectros na região do infravermelho dos catalisadores preparados pelo método de coprecipitação sobre o suporte. As

bandas em 868, 858, 740 e 600 cm^{-1} , presentes nos catalisadores, são atribuídas às ligações Al–O do suporte de alumina.

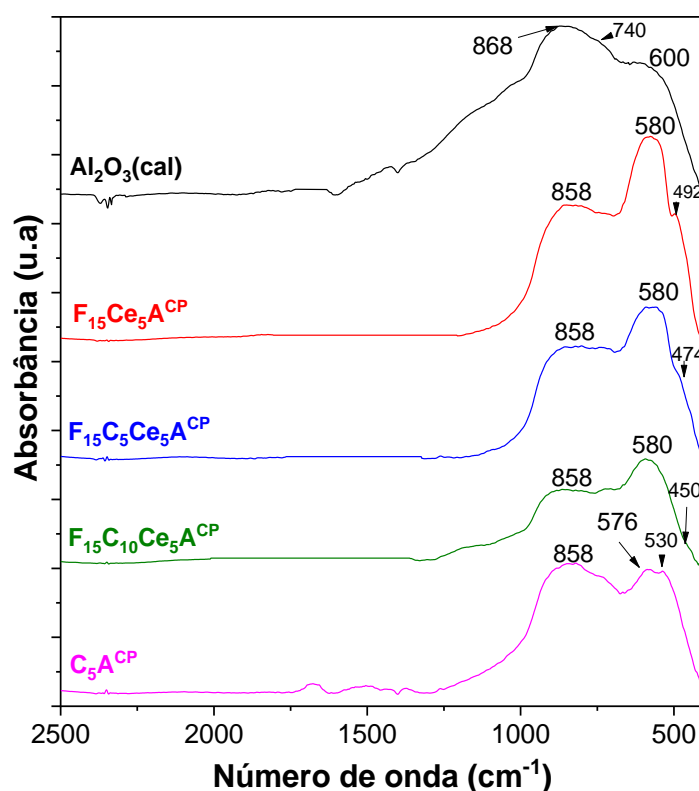


Figura 36. Espectros na região do infravermelho dos catalisadores preparados por coprecipitação sobre o suporte

Na literatura está estabelecido que as bandas características de vibração da ligação $\text{Fe}^3\text{--O}^{2-}$ da magnetita aparecem em 548 e 471 cm^{-1} . As bandas de alta frequência (ν_1) (548 cm^{-1}) e as bandas de baixa frequência (ν_2) (471 cm^{-1}) são atribuídas aos modos de vibração da ligação $\text{Fe}^3\text{--O}^{2-}$ situados nos sítios tetraédricos e octaédricos da magnetita, respectivamente (SRINIVASAN et al., 1984; GINGASU *et al.*, 2006). Isto pode ser explicado pelo fato do comprimento da ligação Fe–O no tetraedro ser menor que o comprimento da ligação no octaedro (PRADEEP; CHANDRASEKARAN, 2006).

Os catalisadores $\text{F}_{15}\text{A}^{\text{CP}}$, $\text{F}_{15}\text{C}_5\text{A}^{\text{CP}}$ e $\text{F}_{15}\text{C}_{10}\text{A}^{\text{CP}}$ apresentam as duas bandas, ν_1 e ν_2 , características de espinélios de ferro, conforme pode ser observado na Figura 35. Os sítios tetraédricos são representados por bandas em 580 cm^{-1} e os sítios octaédricos são representados por bandas em 492, 474 e 450 cm^{-1} , respectivamente. Isto corrobora com os difratogramas dos

catalisadores calcinados a 700°C, em que as fases hematita e magnetita são identificadas (Figura 32).

De acordo com Amelkovich *et al.* (2015), as bandas de vibração com máximos em 643 e 677 cm^{-1} podem ser atribuídas às vibrações $\text{Cu}^{+1}\text{-O}$, indicando a presença de óxido Cu_2O na composição da amostra. Enquanto que bandas de vibração na faixa de 579-430 cm^{-1} são típicos para óxido de cobre II. O catalisador $\text{C}_{10}\text{A}^{\text{CP}}$ apresenta bandas em 530 e 576 cm^{-1} que podem ser atribuídas às vibrações $\text{Cu}^{+2}\text{-O}$ do CuO , conforme observado no difratograma da Figura 32.

A Figura 37 apresenta os espectros na região do infravermelho dos catalisadores preparados pelo método de impregnação. Com relação ao suporte misto $\text{Ce}_5\text{A}^{\text{SQ}}$, ao se impregnar céria à Al_2O_3 comercial, não foram observadas mudanças nas bandas de vibração do suporte Al_2O_3 em relação a $\text{Ce}_5\text{A}^{\text{SQ}}$. Isto corrobora com resultado de DRX (Figura 34), em que se observa no difratograma do catalisador as duas fases segregadas de Al_2O_3 e CeO_2 .

No que tange aos catalisadores à base de Fe verifica-se nos espectros FTIR (Figura 37) a presença apenas de bandas de alta frequências (ν_1), em 580 e 582 cm^{-1} , atribuídas aos modos de vibração da ligação $\text{Fe}^{3+}\text{-O}^{2-}$ situados nos sítios tetraédricos. Estes resultados estão de acordo com o difratograma de raios X da Figura 34, em que, observa-se apenas a presença da fase hematita nos catalisadores.

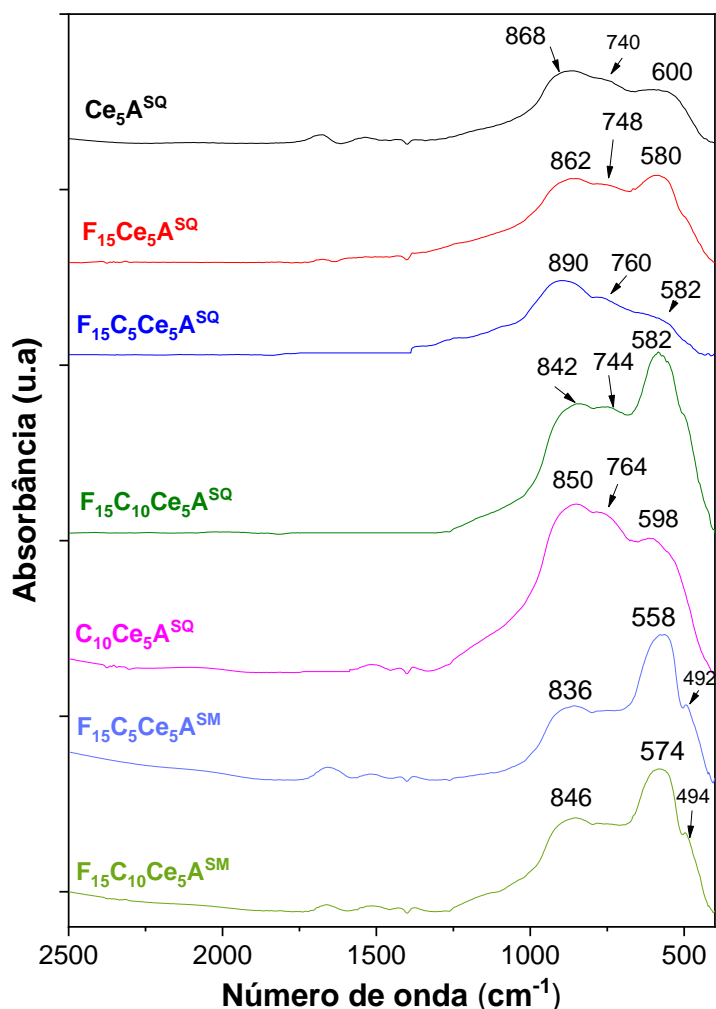


Figura 37. Espectros na região do infravermelho dos catalisadores preparados pelo método de impregnação sequencial e simultânea

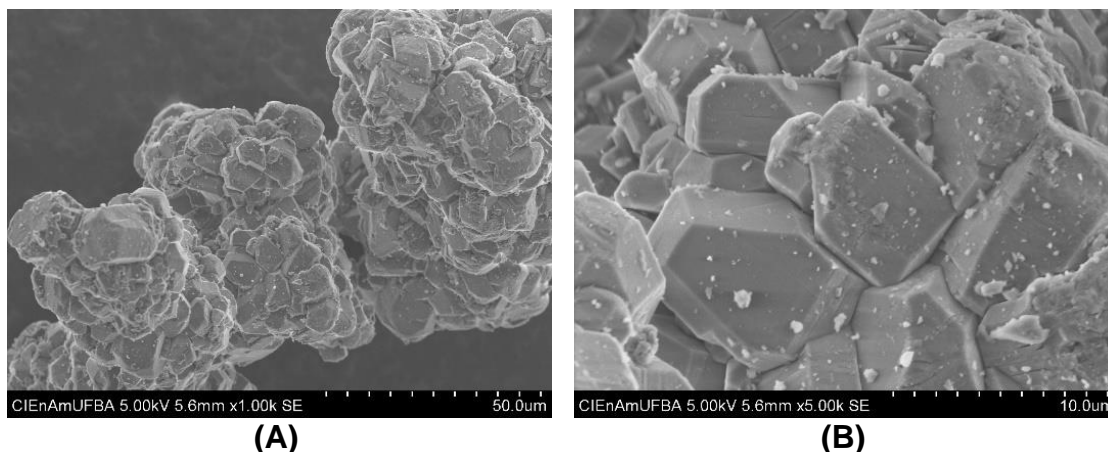
A principal diferença observada no espectro dos catalisadores preparados por impregnação simultânea (F₁₅C₅Ce₅ASM e F₁₅C₁₀Ce₅ASM) em relação aos catalisadores similares preparados por impregnação sequencial (F₁₅C₅Ce₅A^{SQ} e F₁₅C₁₀Ce₅A^{SQ}) é o evidente aparecimento das bandas de baixa frequências (ν_2), atribuídas aos modos de vibração da ligação Fe³⁺-O²⁻ situados nos sítios octaédricos, em 492 e 494 cm⁻¹. Associado a presença das bandas de frequência ν_2 dos catalisadores, verifica-se também a existência das bandas de alta frequências (ν_1), em 558 e 574 cm⁻¹. Isto sugere a presença da fase magnetita nos catalisadores, assim como foi verificado nos catalisadores preparados por coprecipitação sobre o suporte.

A partir da comparação entre os espectros de FTIR dos catalisadores preparados por impregnação sequencial e simultânea constata-se que a

diferença observada entre as fases de óxido de ferro entre os métodos de impregnação ocorre devido às diferenças nos procedimentos de preparação. A impregnação simultânea se assemelha a coprecipitação sobre o suporte com relação ao favorecimento da maior interação entre as fases ativas do que a impregnação sequencial. Este fato sugere que a fase magnetita pode ter sido formada pela maior interação entre os aquo-complexos de ferro e cobre durante as etapas de preparação do catalisador. No entanto esse resultado não pôde ser confirmado nos difratogramas de raios X da Figura 34, em que, observa-se apenas a presença da hematita nos catalisadores impregnados simultaneamente.

6.5 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) E MAPEAMENTO EDS

A caracterização morfológica dos catalisadores foi realizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Inicialmente foi realizada uma triagem a partir das micrografias presentes no **APÊNDICE C** e foram selecionadas as imagens mais representativas de cada catalisador, em diferentes ampliações. A Figura 38 apresenta as micrografias selecionadas do suporte de alumina calcinado. Na micrografia da $Al_2O_3^{cal}$, nota-se a formação de aglomerados de placas grandes, lisas e de formas variadas. Com o aumento da ampliação, Figura 38(B), pode-se observar a presença de pequenas partículas dispersas sobre as placas que podem ter sido geradas pela ruptura de partes da alumina na etapa de calcinação.



(A) (B)
Figura 38. Micrografia da $Al_2O_3^{cal}$ (A)1000X, (B)5000X

A adição do Fe ao suporte de alumina ($F_{15}A^{CP}$) promove uma mudança na morfologia do material (Figura 39). São observadas sobre a superfície das placas de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ pequenas partículas aglomeradas, sendo algumas esféricas, pentagonais e triangulares, porém a maior parte das partículas apresentam formatos irregulares, conforme pode ser observado na Figura 39(B). Essas aglomerações de partículas com formatos irregulares geram um material com aparência esponjosa, Figura 39(A). As aglomerações ocorrem pelo fato de que, superfícies formadas por partículas pequenas resultam em uma maior concentração de cargas superficiais, portanto, há uma tendência destas partículas se aglomerarem para diminuir a energia livre superficial (REBOUÇAS, 2015).

Em um trabalho realizado por Deepthi *et al.* (2023) foram preparados nanopartículas de óxidos de ferro por coprecipitação visando a obtenção de materiais para o estudo de absorção de raios X/gama. Segundo os autores a morfologia do material confirmou um alto grau de aglomeração das nanopartículas de óxido de ferro, que apresentaram formatos irregulares e tamanhos variados. Os autores também observaram algumas nanopartículas esféricas de Fe_2O_3 com formato delimitado. O resultado das imagens do trabalho supracitado corrobora com as micrografias do catalisador $F_{15}A^{CP}$ (Figura 39).

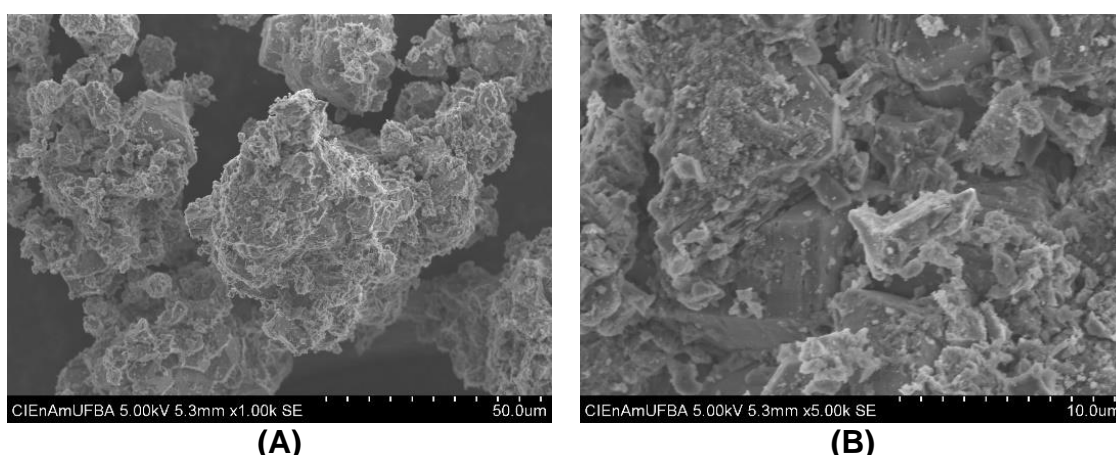


Figura 39. Micrografia da $F_{15}A^{CP}$ (A)1000X, (B)5000X

A Figura 40 apresenta as micrografias dos catalisadores $F_{15}C_5A^{CP}$ (A, B e C) e $F_{15}C_{10}A^{CP}$ (D e E) com a incorporação do Cu. Observa-se na Figura 40(A) a presença mais evidente dos óxidos depositados sobre a superfície do suporte de alumina, esta morfologia era esperada devido ao método de preparação utilizado

nos catalisadores, que visa a obtenção de óxidos segregados coprecipitados superficialmente sobre o suporte. Nota-se também o aparecimento de pequenas partículas com aparência porosa na imagem da Figura 40(B), ampliada na Figura 40(C), que não foram vistas no catalisador $F_{15}A^{CP}$, podendo ser atribuída ao CuO. O aumento do teor de CuO(10%) no catalisador $F_{15}C_{10}A^{CP}$ não acarretou mudança na morfologia em relação ao catalisador com 5% de CuO ($F_{15}C_5A^{CP}$), como evidenciado na Figura 40(D) e (E).

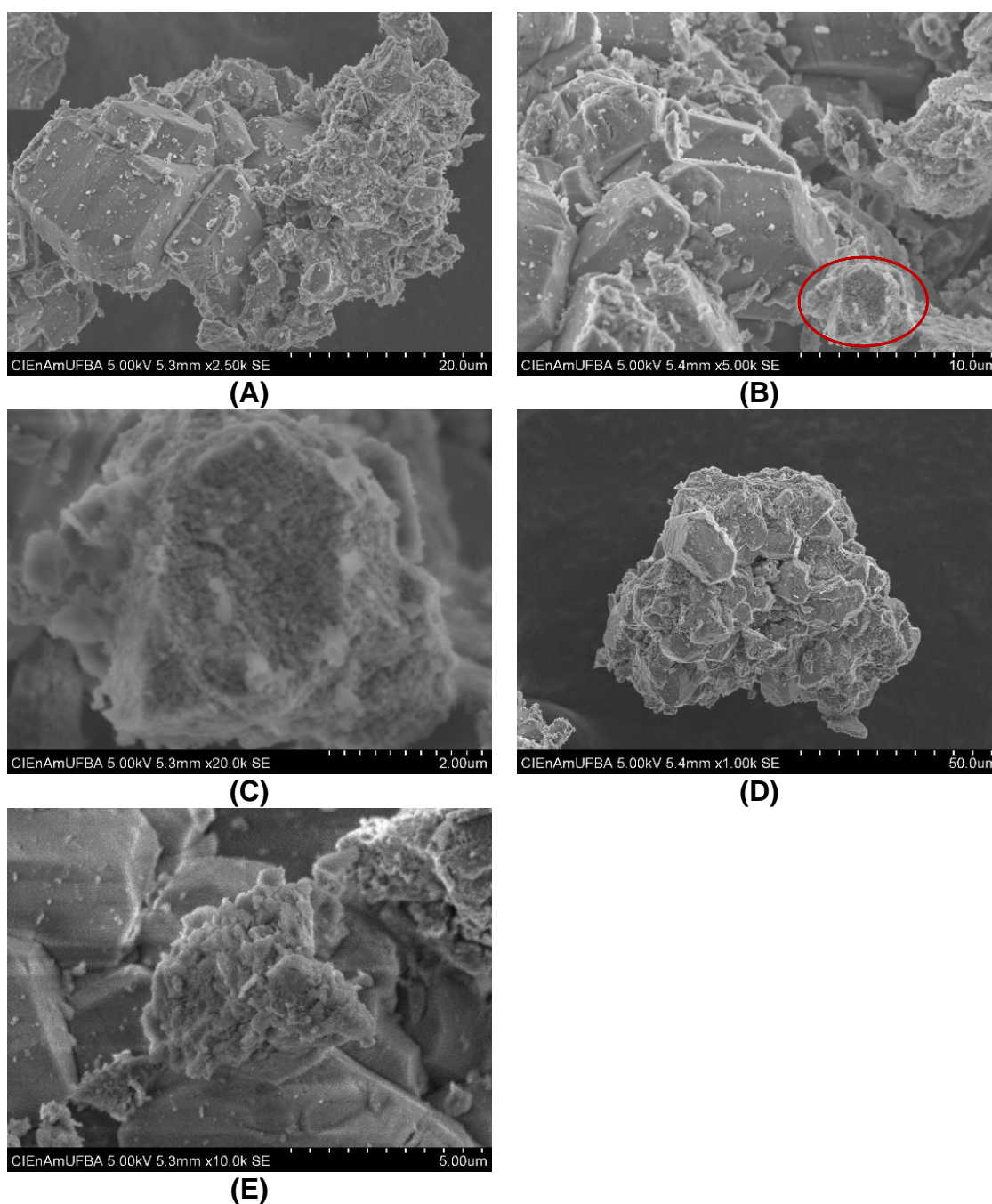


Figura 40. Micrografia do $F_{15}C_5A^{CP}$ em (A) 2500X, (B) 5000X, (C) 10000X e micrografia do $F_{15}C_{10}A^{CP}$ em (D) 1000X e (E) 10000X

O catalisador $C_{10}A^{CP}$ apresentou superfície irregular com maior formação de pequenas partículas aglomeradas, Figura 41. A presença de pequenas partículas com aparência porosa observadas nos catalisadores com cobre da Figura 40 (C) e (E), foram identificadas com maior incidência no catalisador $C_{10}A^{CP}$, conforme observado na Figura 41 (C) e (D). Segundo Satilmis *et al.* (2024) nanoestruturas de CuO apresentam morfologia com aparência de flor, essa morfologia foi semelhante a observada no presente trabalho, Figura 41(D).

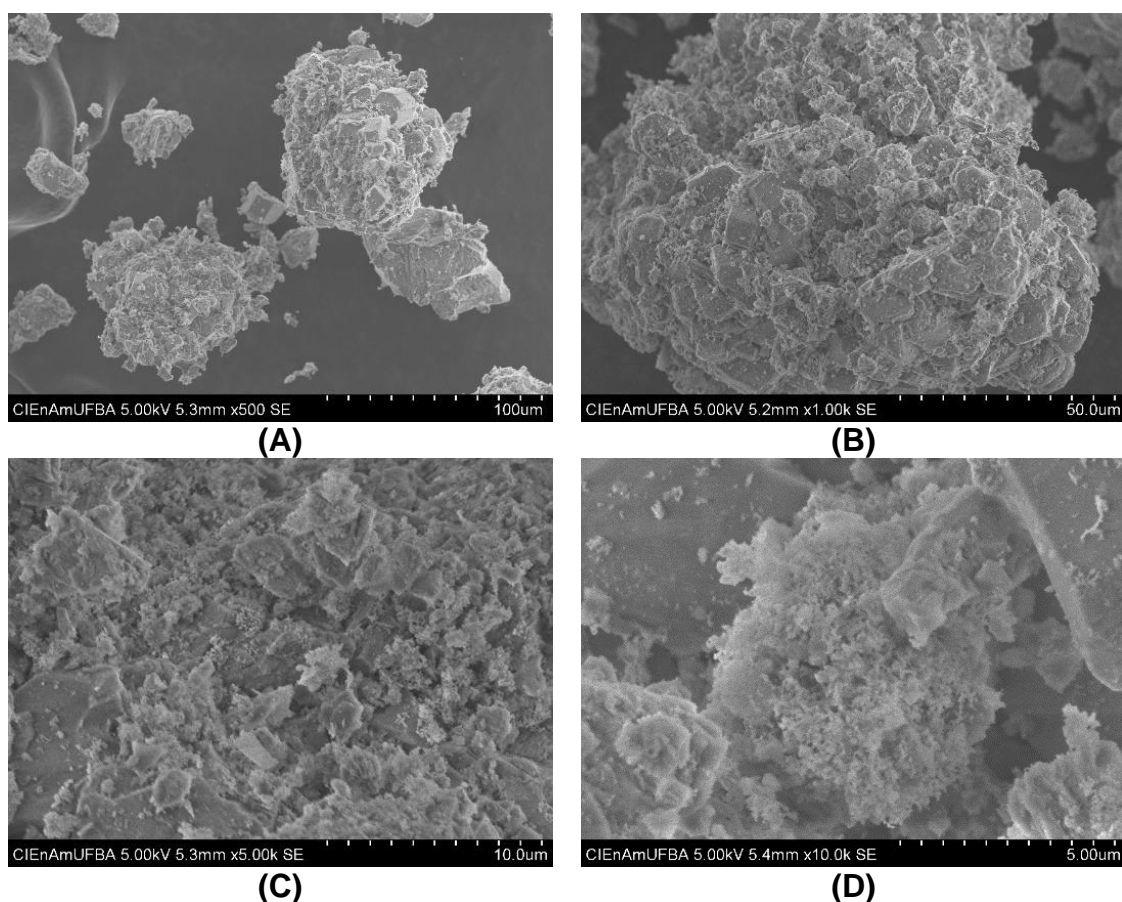


Figura 41. Micrografia da $C_{10}A^{CP}$. (A)500X; (B)1000X ;(C) 5000X; (D) 10000x

A Figura 42 apresenta as micrografias do suporte misto Ce_5A^{SQ} preparado por impregnação. Observa-se com o aumento da magnificação da Figura 42(A) para a Figura 42(B) e em sequência para a Figura 42(C) a presença de partículas muito pequenas em formato de bastões, atribuídas ao CeO_2 disperso sobre placas grandes e lisas, sendo estas placas atribuídas a $\gamma-Al_2O_3$.

A morfologia do CeO_2 apresentada nas imagens da Figura 42 corrobora com as micrografias observadas no trabalho realizado por Lu *et al.* (2019). Os

autores analisaram a morfologia do catalisador de Au suportado em CeO_2 por MEV e verificaram que o suporte de CeO_2 apresentava formato de nanobastões.

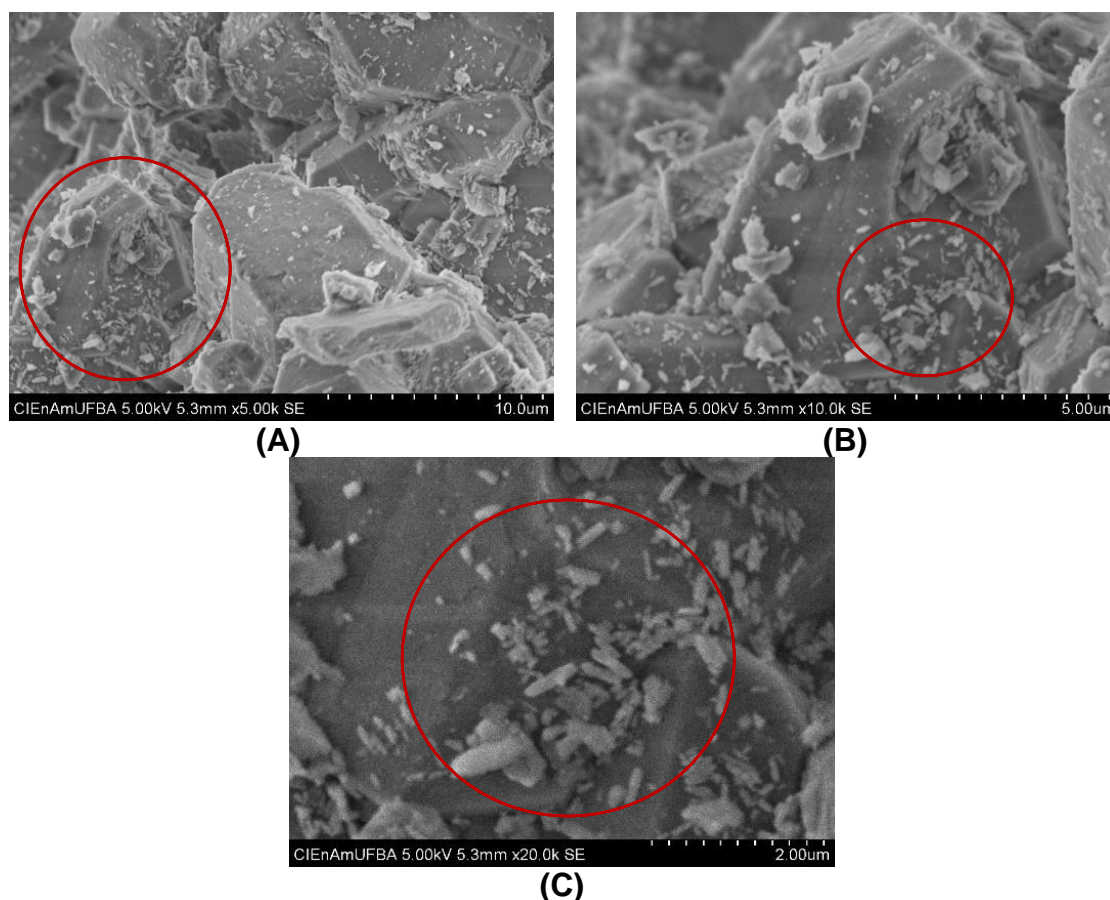
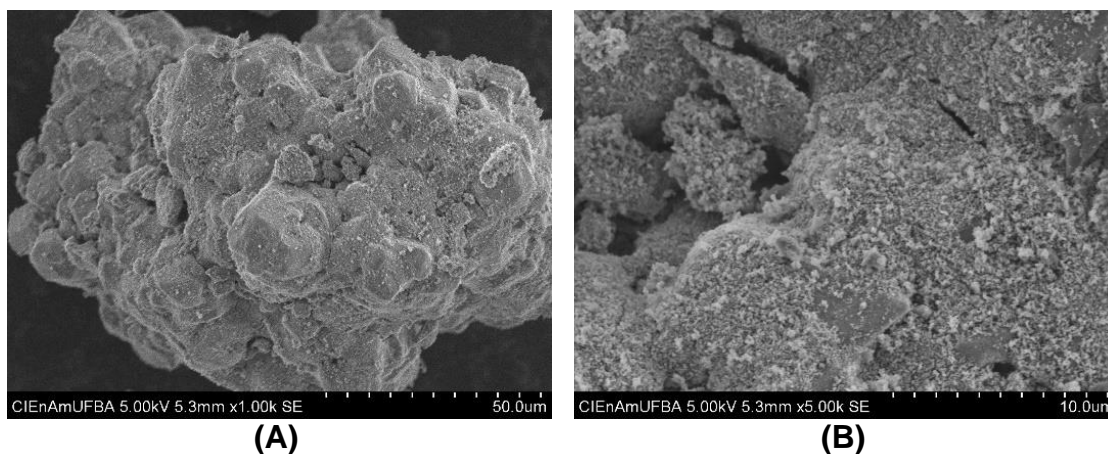


Figura 42. Micrografia da $\text{Ce}_5\text{A}^{\text{SQ}}$. (A)5000X; (B)10000X ;(C) 20000X

A adição de Fe ao suporte misto ($\text{Ce}_5\text{A}^{\text{SQ}}$) no catalisador $\text{F}_{15}\text{Ce}_5\text{A}^{\text{SQ}}$, aumenta consideravelmente a presença de pequenas partículas dispersas, que se unem e modificam a morfologia do suporte $\text{Ce}_5\text{A}^{\text{SQ}}$. Essa modificação fica evidente, pois, antes da adição do Fe, era possível verificar a delimitação das placas de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, que passa a ficar imperceptível devido à presença dessas partículas entre as limitações das placas de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Este resultado corrobora com o esperado da morfologia dos catalisadores preparados pelo método de impregnação sequencial, em que, ocorre uma maior incorporação dos componentes ativos no suporte em comparação aos catalisadores preparados por coprecipitação sobre o suporte. A Figura 43 apresenta as imagens do catalisador $\text{F}_{15}\text{Ce}_5\text{A}^{\text{SQ}}$.



(A) **(B)**
Figura 43. Microscopia $F_{15}Ce_5A^{SQ}$ (A)1000X; (B)5000X

A presença do Cu em $F_{15}C_5Ce_5A^{SQ}$ aumenta a formação de partículas maiores e aglomeradas, Figura 44 (A), como já havia sido observado nos catalisadores preparados por coprecipitação sobre o suporte quando o Cu foi incorporado ao catalisador. Bem como, percebe-se a presença da formação de várias fendas nos cristalitos, Figura 44(B), ampliada na Figura 44(C). Com o aumento do teor de Cu no catalisador $F_{15}C_{10}Ce_5A^{SQ}$, Figura 44(D), observa-se o crescimento das partículas aglomeradas observadas no catalisador $F_{15}C_5Ce_5A^{SQ}$.

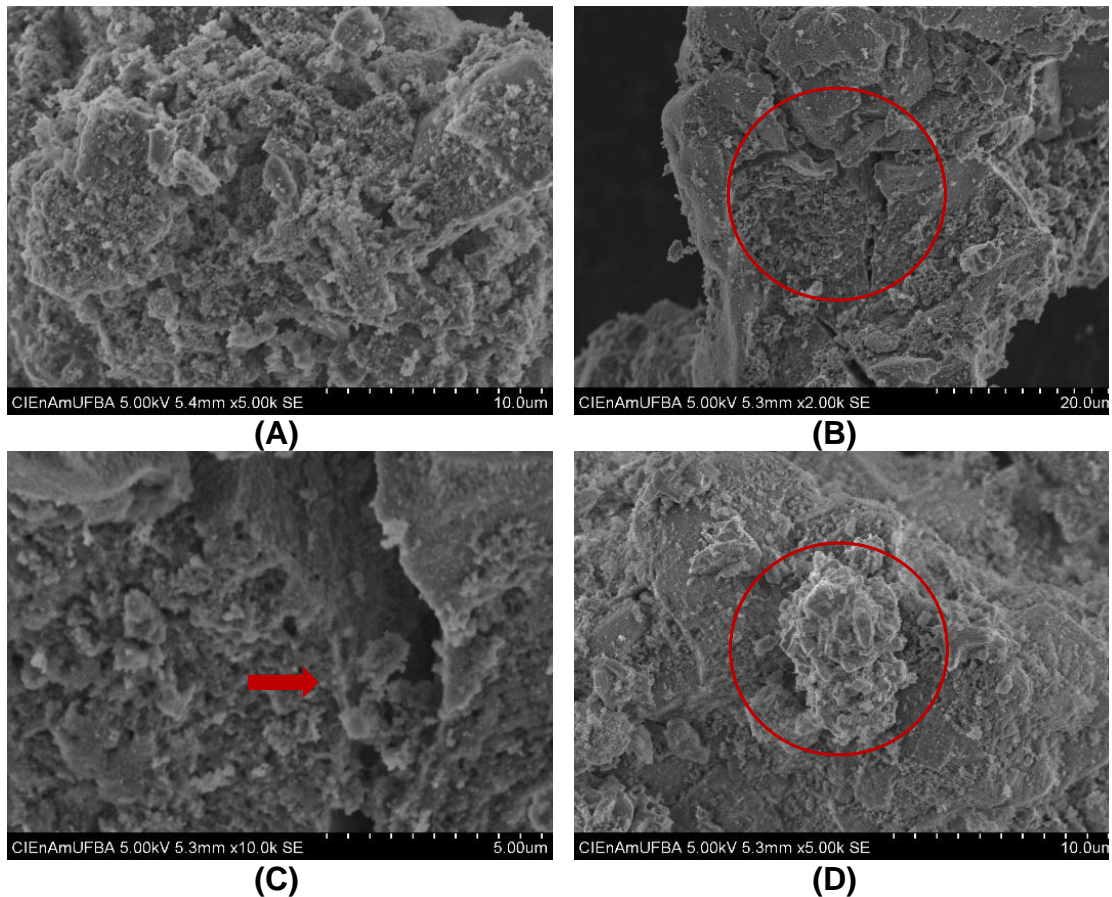


Figura 44. Micrografia do $F_{15}C_5Ce_5A^{SQ}$ em (A)5000X, (B)2000X, (C)10000X e micrografia do $F_{15}C_{10}Ce_5A^{SQ}$ em (D)5000X

As imagens dos catalisadores preparados por impregnação simultânea (Figura 45) apresentaram morfologia similar aos catalisadores preparados por impregnação sequencial que possuem os mesmos teores de componentes ativos preparados por impregnação sequencial (Figura 44).

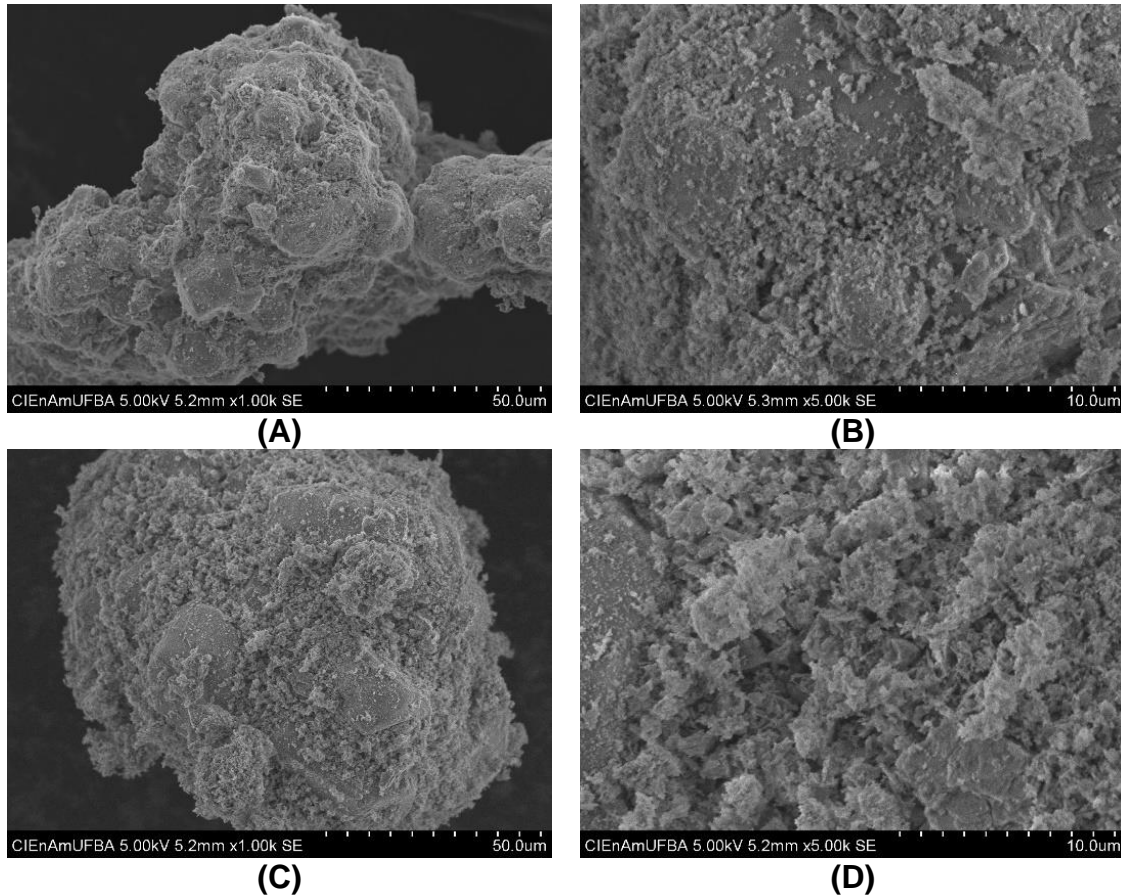


Figura 45. Microscopias dos catalisadores preparados pelo método de impregnação simultânea. Imagens de $F_{15}C_5Ce_5A^{SM}$ em (A)1000X, (B)5000X e imagens de $F_{15}C_{10}Ce_5A^{SM}$ em (C)1000X e (D)5000X

No que tange ao catalisador de $C_{10}Ce_5A^{SQ}$, nota-se além da presença dos aglomerados já relatadas anteriormente, o aparecimento de interstícios que aparentam serem poros largos, Figura 46(A). É possível notá-los com o aumento da magnificação da imagem na Figura 46(B).

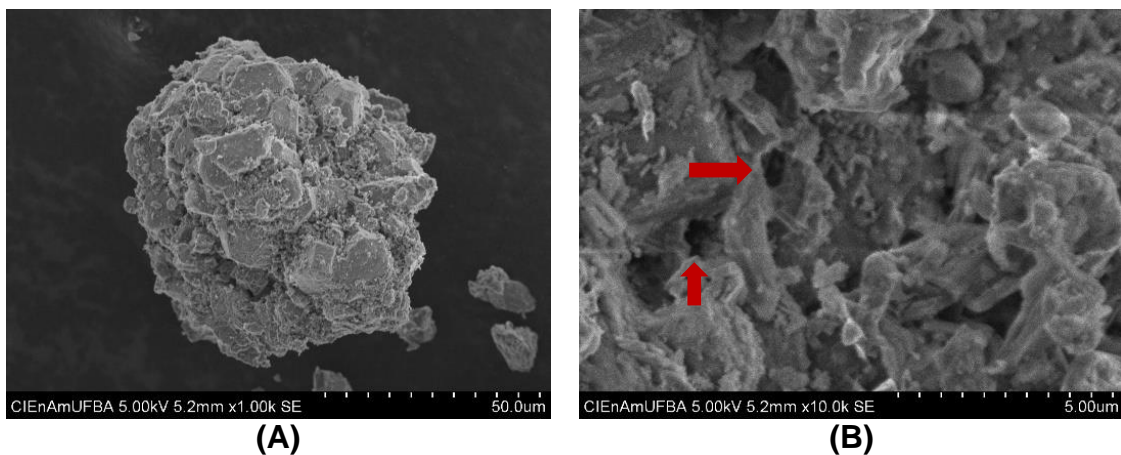


Figura 46. Micrografia da $C_{10}Ce_5A^{SQ}$. (A)1000X; (B)10000X

Com intuito de um estudo mais detalhado sobre a distribuição espacial dos óxidos de Fe e Cu, foi realizado o mapeamento dos catalisadores mais representativos de cada bloco. A Figura 47 apresenta o mapeamento do catalisador coprecipitado sobre o suporte, $F_{15}C_{10}A^{CP}$. Observa-se uma boa distribuição espacial do óxido de ferro sobre o suporte de alumina e uma distribuição espacial menos efetiva do óxido de cobre sobre o suporte. Os óxidos de cobre tendem a formar pequenos aglomerados, conforme evidenciado nas imagens de MEV da Figura 40(E), estes por sua vez, tende a se dispersar mais sobre o óxido de ferro do que sobre a alumina, como pode ser observado pela superposição das imagens EDS da Figura 47.

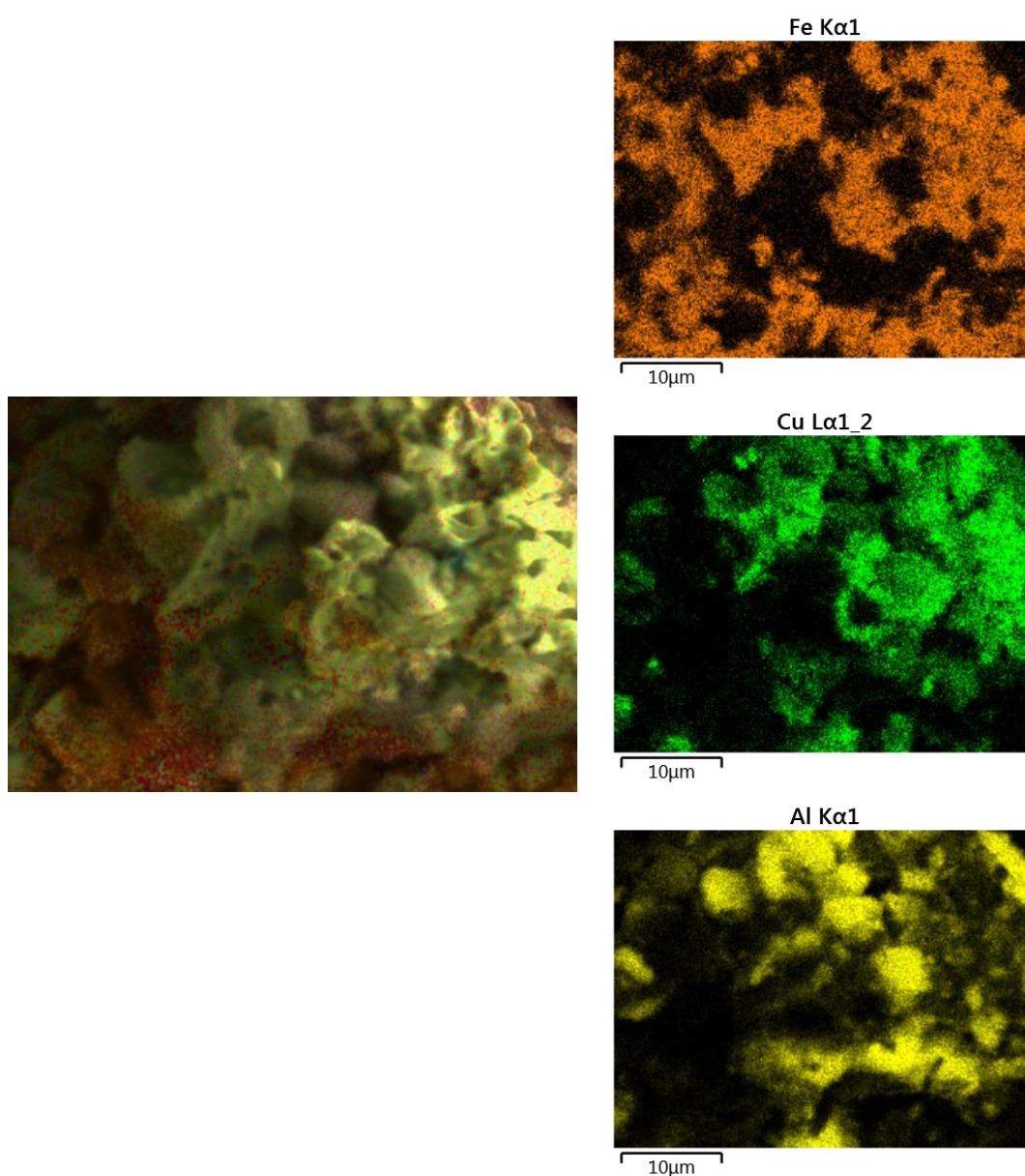


Figura 47. Mapeamento do catalisador $F_{15}C_{10}A^{SQ}$

A Figura 48 mostra o mapeamento do catalisador impregnado, $F_{15}C_{10}Ce_5A^{SQ}$. Observa-se que o CeO_2 possui boa distribuição espacial sobre a Al_2O_3 . Assim como observado no catalisador $F_{15}C_{10}A^{CP}$ (Figura 47), o óxido de ferro está com melhor distribuição espacial sobre o suporte misto (Ce_5A^{SQ}) que o óxido de cobre. Ao comparar os catalisadores dos dois grupos $F_{15}C_{10}A^{CP}$ (Figura 47), e $F_{15}C_{10}Ce_5A^{SQ}$ (Figura 48), sugere-se que o método de impregnação sequencial e/ou a incorporação do Ce no suporte pode ter favorecido a melhor distribuição espacial dos óxidos de ferro, sendo um fator importante para avaliar a atividade dos catalisadores.

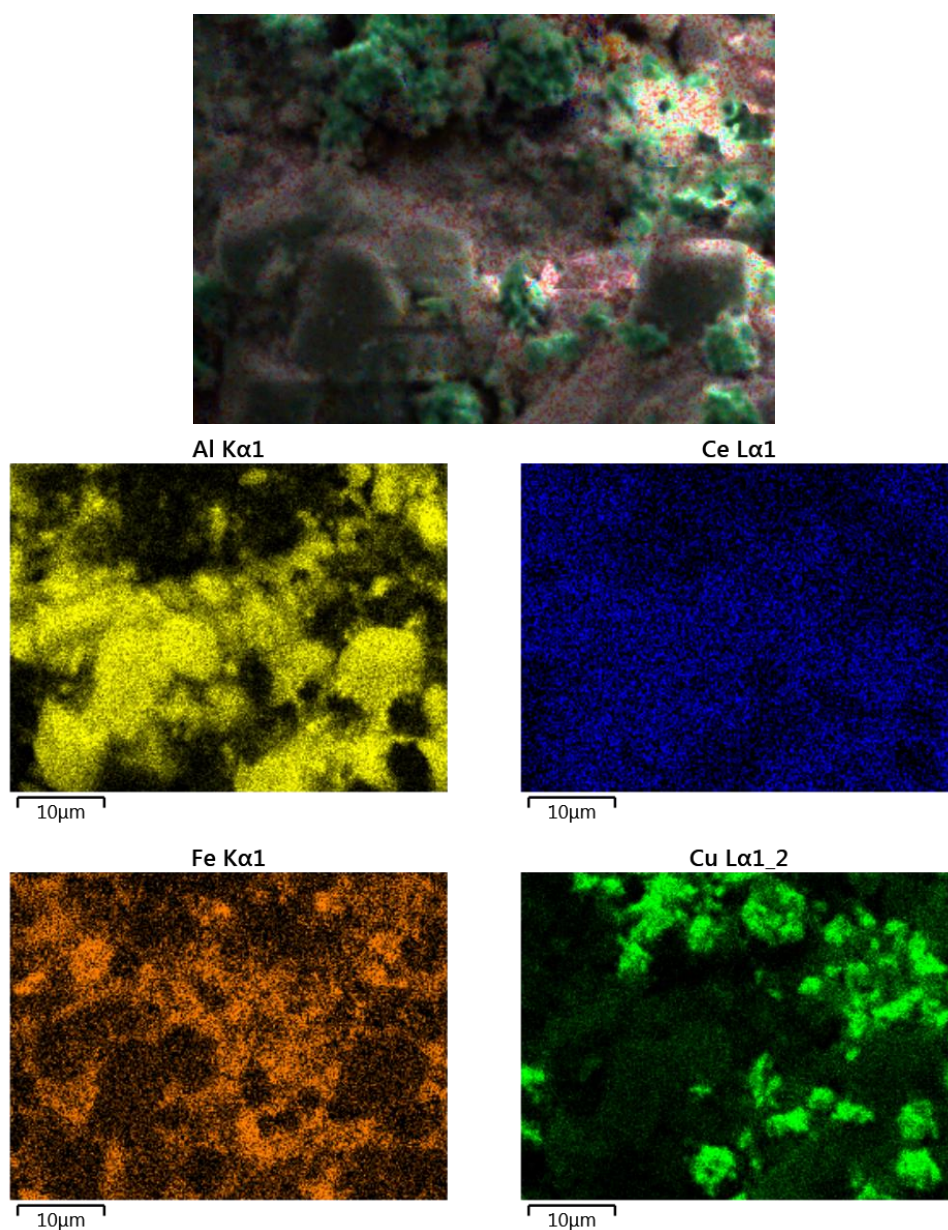


Figura 48. Mapeamento do catalisador $F_{15}C_{10}Ce_5A^{SQ}$

6.6 ANÁLISE TEXTURAL POR FISSORÇÃO DE N₂ (BET E BJH)

As isotermas de adsorção de nitrogênio dos catalisadores preparados por coprecipitação sobre o suporte e impregnação estão apresentadas na Figura 49 A e B, respectivamente. Os catalisadores apresentaram isoterma do tipo IV, característica de materiais mesoporosos. As isotermas apresentam um *loop* de histerese do tipo H1 nos catalisadores. Isto indica a presença de materiais porosos constituídos de aglomerados rígidos de partículas esféricas com estreita distribuição de poros (FIGUEREDO; RIBEIRO, 1987).

De acordo com a IUPAC, os catalisadores apresentam isoterma do tipo IV(a) característica de materiais com mesoporos de dimensões maiores e possuem a formação de histerese durante a condensação capilar, fenômeno em que o gás condensa para a fase líquida no poro em uma pressão P menor do que a pressão de saturação P_0 do volume de líquido. Em poros cilíndricos a histerese começa a ocorrer em poros maiores que 4 nm (THOMMES *et al.*, 2015)

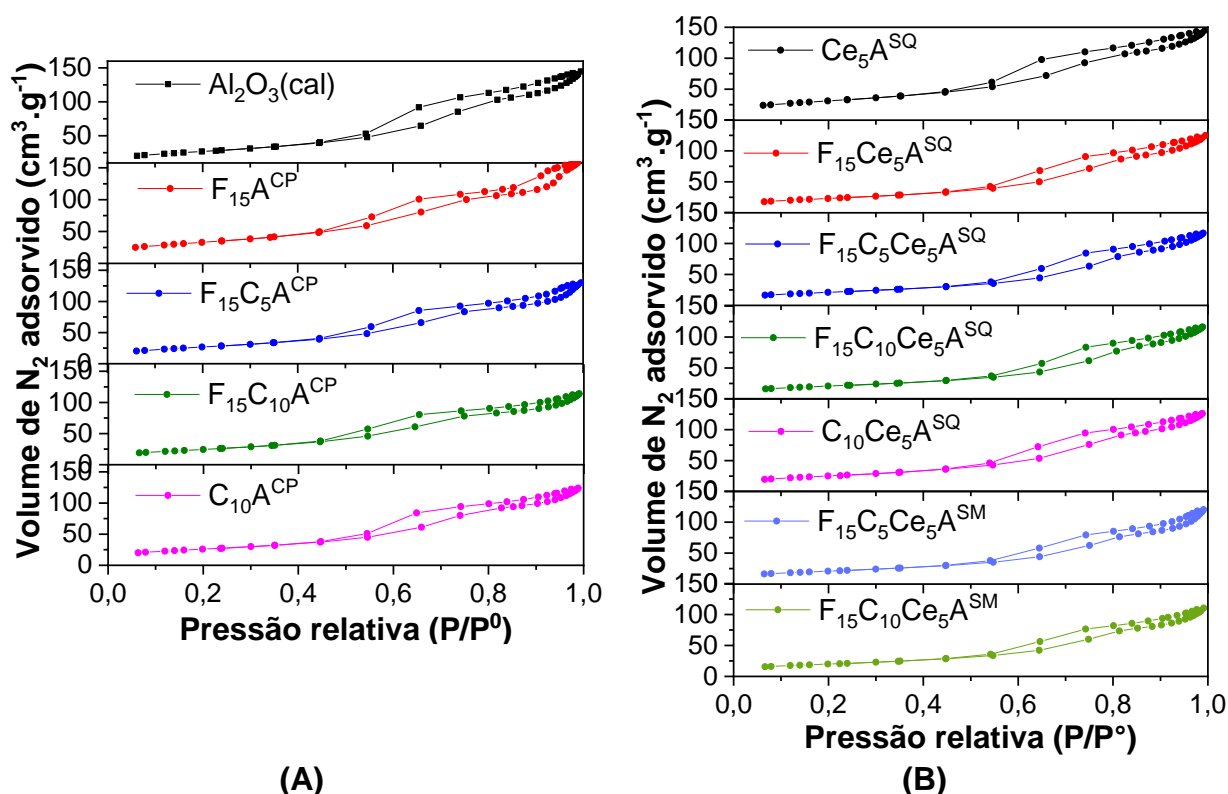


Figura 49. Isotermas de adsorção de nitrogênio dos catalisadores. (A) Preparados pelo método de coprecipitação sobre suporte, (B) Preparados pelo método de impregnação

A distribuição de tamanho de poros dos catalisadores preparados por coprecipitação sobre o suporte e por impregnação estão representadas nas Figuras 49 A e B, respectivamente. Observa-se a partir da Figura 50(A) que o suporte calcinado, $\text{Al}_2\text{O}_3^{\text{cal}}$, e os catalisadores $\text{F}_{15}\text{C}_{10}\text{A}^{\text{CP}}$ e $\text{C}_{10}\text{A}^{\text{CP}}$ apresentam uma estreita distribuição de mesoporos com diâmetro médio de 5 nm. No entanto, os catalisadores $\text{F}_{15}\text{A}^{\text{CP}}$ e $\text{F}_{15}\text{C}_5\text{A}^{\text{CP}}$ apresentaram distribuição de tamanho de poros bimodal, sendo que a maior parte do catalisador possui diâmetro médio de 5 nm e a menor parte apresenta diâmetro médio de 20 nm para $\text{F}_{15}\text{A}^{\text{CP}}$ e 40 nm para $\text{F}_{15}\text{C}_5\text{A}^{\text{CP}}$.

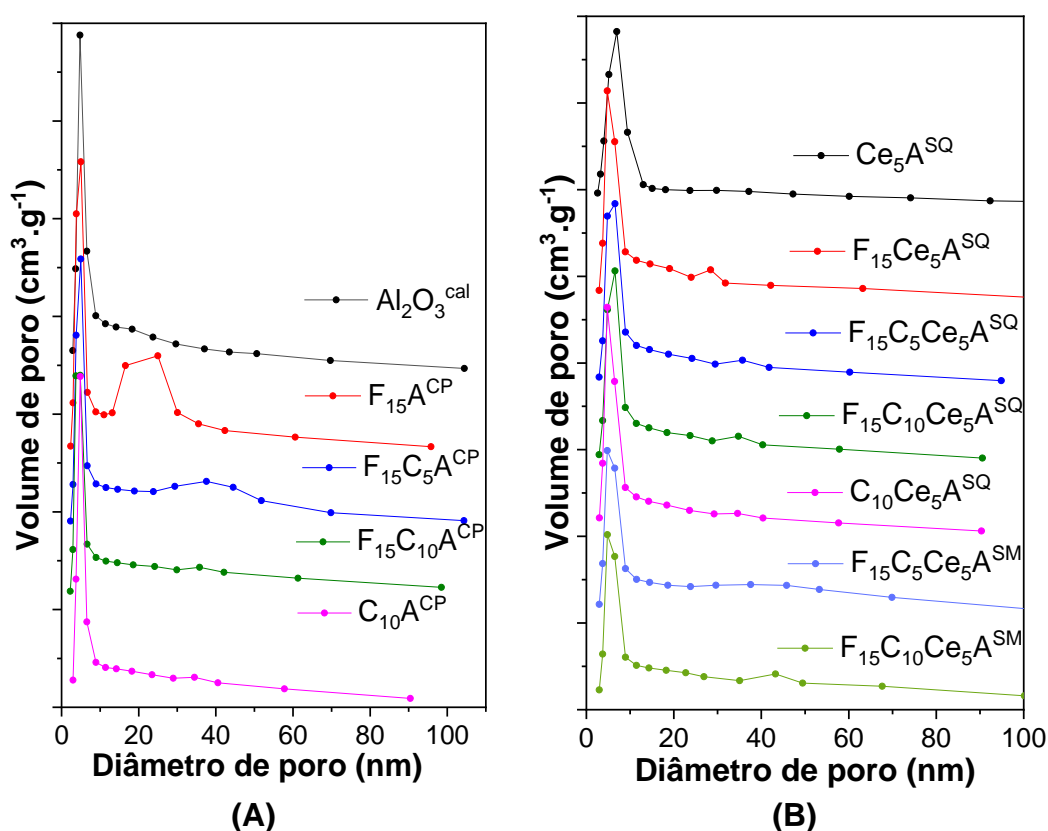


Figura 50. Distribuição de tamanho de poros dos catalisadores. (A) Preparados pelo método de coprecipitação sobre o suporte, (B) Preparados pelo método de impregnação

No que tange aos catalisadores preparados por impregnação sequencial e simultânea, Figura 50(B), estes apresentaram primordialmente uma estreita distribuição de mesoporos com diâmetro médio de 5 nm. No entanto os catalisadores $\text{F}_{15}\text{Ce}_5\text{A}^{\text{SQ}}$, $\text{F}_{15}\text{C}_5\text{Ce}_5\text{A}^{\text{SQ}}$, $\text{F}_{15}\text{C}_{10}\text{Ce}_5\text{A}^{\text{SQ}}$, $\text{F}_{15}\text{C}_5\text{Ce}_5\text{A}^{\text{SM}}$ e $\text{F}_{15}\text{C}_{10}\text{Ce}_5\text{A}^{\text{SM}}$ apresentaram uma distribuição de tamanho de poros bimodal. Sendo que, o catalisador $\text{F}_{15}\text{Ce}_5\text{A}^{\text{SQ}}$ apresentou a maior parte do material com

diâmetro médio de 5 nm e a menor parte com diâmetro médio de 24 nm. Os catalisadores $F_{15}C_5Ce_5A^{SQ}$ e $F_{15}C_{10}Ce_5A^{SQ}$ apresentaram a menor parte do material com diâmetro médio de 35 nm, e os catalisadores similares preparados por impregnação simultânea ($F_{15}C_5Ce_5A^{SM}$ e $F_{15}C_{10}Ce_5A^{SM}$), apresentaram a menor parte do catalisador com diâmetro médio de 43 nm.

De modo geral, os catalisadores impregnados apresentaram distribuição de tamanho de poros semelhantes aos catalisadores coprecipitados sobre o suporte Figura 49(A). Isto era esperado em virtude de as isotermas dos catalisadores apresentarem um *loop* de histerese do tipo H1, o que indica uma estreita distribuição de poros. Assim, a mudança do método de preparação não influenciou na distribuição de tamanho de poros dos catalisadores.

As propriedades texturais dos catalisadores preparados pelo método de coprecipitação sobre o suporte e por impregnação estão apresentadas na Tabela 14.

Tabela 14. Propriedades texturais dos catalisadores preparados por coprecipitação e impregnação

Catalisador	S_{BET} ($m^2 \cdot g^{-1}$)	V_p^a ($cm^3 \cdot g^{-1}$)	D_p^a (nm)	D_{BET} (nm)
Al_2O_3 (com)	155,0 ^b	-	5,8 ^b	-
$Al_2O_3^{cal}$	97,9	0,2273	6,15	66,45
$F_{15}A^{CP}$	119,9	0,2513	6,15	72,66
$F_{15}C_5A^{CP}$	97,3	0,2056	6,01	66,39
$F_{15}C_{10}A^{CP}$	88,8	0,1803	5,49	73,49
$C_{10}A^{CP}$	93,7	0,1956	5,91	73,59
Ce_5A^{SQ}	113,1	0,2296	5,93	64,32
$F_{15}Ce_5A^{SQ}$	84,2	0,1960	6,63	76,59
$F_{15}C_5Ce_5A^{SQ}$	76,5	0,1834	6,87	76,06
$F_{15}C_{10}Ce_5A^{SQ}$	75,4	0,1825	6,97	74,96
$C_{10}Ce_5A^{SQ}$	90,9	0,1985	6,36	70,44
$F_{15}C_5Ce_5A^{SM}$	75,4	0,1886	7,29	75,09
$F_{15}C_{10}Ce_5A^{SM}$	72,1	0,1732	6,99	87,59

^aVolume de poro e diâmetro de poro determinado pelo método BJH; ^bValores obtidos pelo fabricante Aldrich da alumina comercial; D_{BET} = diâmetro esférico equivalente (nm); Al_2O_3 (com)= alumina comercial (Aldrich)

A alumina comercial calcinada $Al_2O_3^{cal}$ apresentou redução na área superficial específica em relação a alumina comercial não calcinada, Al_2O_3 (com). Isto pode ser ocasionado pela aglomeração das partículas pelo processo de sinterização, aumento do tamanho de poro devido à formação de poros maiores no espaço inter-partícula (CHEN, TSENG e HSU, 2004). Verifica-se um

aumento na área superficial do catalisador de ferro ($F_{15}A^{CP}$) em relação ao suporte calcinado, $Al_2O_3^{cal}$, que pode ter sido acarretado por pequenos aglomerados de óxidos de ferro na superfície da alumina. Isto corrobora com a morfologia do catalisador apresentada na Figura 39(B), em que, são observadas a formação de aglomerados do óxido de ferro sobre a alumina.

De um modo geral, os catalisadores coprecipitados sobre o suporte apresentaram área BET compatíveis com a área do suporte calcinado, porém existe uma tendência a redução da área BET com o aumento do teor de cobre nos catalisadores. Sugere-se que o cobre pode estar residindo no interior dos poros.

Com relação aos catalisadores impregnados, observa-se que o carregamento de metais de transição (Fe e Cu) diminuiu a área de superfície em comparação ao suporte Ce_5A^{SQ} , em todos os catalisadores. Isto sugere que os metais de transição podem estar residindo no interior dos poros do suporte. Com relação à adição de cobre ao catalisador de Fe, observa-se o mesmo comportamento relatado nos catalisadores coprecipitados sobre o suporte, ou seja, redução na área superficial, volume de poro e diâmetro de poro.

Quanto aos catalisadores similares preparados por impregnação sequencial e simultânea, observa-se uma redução de área superficial dos catalisadores impregnados simultaneamente ($F_{15}C_5Ce_5A^{SM}$ e $F_{15}C_{10}Ce_5A^{SM}$) em relação aos catalisadores impregnados sequencialmente ($F_{15}C_5Ce_5A^{SQ}$, $F_{15}C_{10}Ce_5A^{SQ}$). Apesar de ambos utilizarem impregnação, a mudança de procedimento (impregnações e calcinações sucessivas) acarretou diferenças nas propriedades texturais dos catalisadores e estes fatores podem interferir na atividade e seletividade da reação de *shift* reverso.

Observa-se na Tabela 14 que os catalisadores com os mesmos teores de componentes ativos (Fe e Cu) preparados por impregnação tiveram uma redução na área superficial em relação aos catalisadores preparados por coprecipitação sobre o suporte. Isto foi ocasionado pela diferença do método de preparação, em que, a impregnação apresenta um maior número de ciclos de calcinações.

Ao observar os valores de tamanho médio de partícula (D_{BET}) dos catalisadores suportados em Al_2O_3 ou no suporte misto Ce_5A^{SQ} na Tabela 14, verifica-se uma faixa de aproximadamente 70 a 87 nm. Esses valores são

relativamente próximos aos valores dos suportes Al_2O_3 (66,45 nm) e $\text{Ce}_5\text{A}^{\text{SQ}}$ (64,32 nm). Esta observação sugere que o carregamento com os óxidos de Fe e Cu não causam significativo crescimento de partícula, apesar de terem sido constatados aglomerados desses óxidos por microscopia eletrônica de varredura (Figuras 39 e 43). Isto sugere uma boa dispersão dos óxidos sobre o suporte. A dispersão dos óxidos sobre o suporte pode ser melhor visualizada pelas imagens de mapeamento EDS dos catalisadores $\text{F}_{15}\text{C}_{10}\text{A}^{\text{CP}}$ e $\text{F}_{15}\text{C}_{10}\text{Ce}_5\text{A}^{\text{SQ}}$ (Figuras 56 e 57), em que, se verifica uma melhor dispersão dos óxidos de ferro em comparação aos óxidos de cobre.

6.7 REDUÇÃO TERMOPROGRAMADA (TPR)

A Figura 51 apresenta os perfis de redução termoprogramada dos catalisadores preparados por coprecipitação sobre o suporte de alumina. Os catalisadores $\text{F}_{15}\text{A}^{\text{CP}}$ e $\text{C}_{10}\text{A}^{\text{CP}}$, que apresentam apenas uma espécie redutível, foram utilizados como padrões para os demais catalisadores preparados por este método.

Com relação ao catalisador $\text{F}_{15}\text{A}^{\text{CP}}$ é possível observar 3 regiões distintas de redução de ferro. A primeira, entre 350° e 500°C , com máximo em 457°C , pode ser atribuída à redução de hematita a magnetita ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$). A segunda região apresenta máximo em torno de 678°C e é atribuída à redução de magnetita a wüstita ($\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{FeO}$), e a última região com máximo em 883°C é referente à redução de FeO a Fe^0 (GUNUGUNURI *et al.* 2001). O catalisador de $\text{C}_{10}\text{A}^{\text{CP}}$ apresenta dois picos de redução bem definidos com máximos em 223°C e 244°C , o primeiro evento pode ser atribuído a redução do Cu^{+2} a Cu^+ ($\text{CuO} \rightarrow \text{Cu}_2\text{O}$) e o segundo evento Cu^+ a Cu^0 ($\text{Cu}_2\text{O} \rightarrow \text{Cu}^0$) (YANG *et al.* 2020).

A partir da análise comparativa dos perfis de TPR do catalisador de referência $\text{F}_{15}\text{A}^{\text{CP}}$ em relação aos catalisadores $\text{F}_{15}\text{C}_5\text{A}^{\text{CP}}$ e $\text{F}_{15}\text{C}_{10}\text{A}^{\text{CP}}$, observa-se um deslocamento dos picos de redução das fases de óxido de ferro. Sugere-se que a presença do cobre nos catalisadores provocou um deslocamento no pico de redução da hematita à magnetita para temperaturas superiores, enquanto que, provocou um deslocamento do pico de redução de magnetita à wüstita para temperaturas inferiores. Segundo Sengupta *et al.* (2018) a redução de Fe_2O_3 para Fe_3O_4 é importante visto que a magnetita é a fase ativa para

reação de *shift*, e espera-se que a mesma fase também possa facilitar a reação de *shift* reverso. Desse modo, os perfis de TPR dos catalisadores Fe-Cu (Figura 51 C e D) indicam a necessidade de temperaturas de redução maiores para formação da magnetita em comparação ao catalisador à base de ferro ($F_{15}A^{CP}$). A temperatura de redução deve variar entre 400 e 600°C para favorecer a formação da magnetita, ao passo que, temperaturas acima de 600°C favorecem a formação da wüstita e ferro metálico, desse modo, devem ser evitadas.

O fato de o cobre deslocar as temperaturas de redução da hematita e da magnetita pode ser explicado pelo fenômeno de *spillover*, em que o cobre na fase metálica quimissorve o hidrogênio, e posteriormente passa para o suporte, modificando a temperatura de redução das duas fases, já que nestas temperaturas de redução o cobre já se encontra no estado de oxidação zero (NATESAKHAWAT *et al.*, 2006).

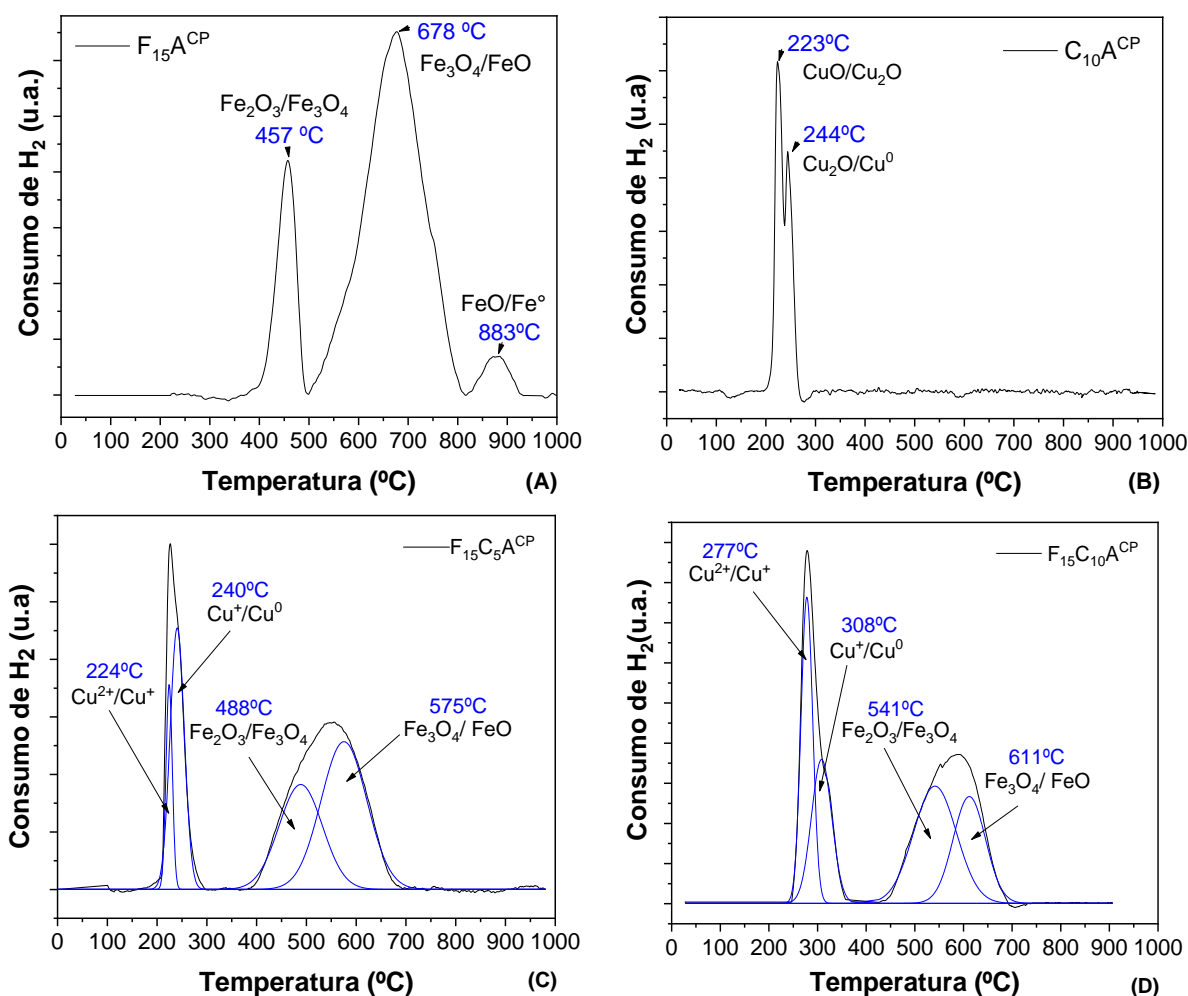


Figura 51. Perfil de TPR para os catalisadores preparados por coprecipitação sobre o suporte. (A) $F_{15}A^{CP}$, (B) $C_{10}A^{CP}$, (C) $F_{15}C_5A^{CP}$, (D) $F_{15}C_{10}A^{CP}$

Percebe-se também que os perfis de TPR dos catalisadores bimetálicos ($F_{15}C_5A^{CP}$ e $F_{15}C_{10}A^{CP}$) não apresentam picos em temperaturas acima de $800^{\circ}C$, referentes à redução da wüstita a ferro metálico. Isto sugere que o cobre estabiliza a estrutura do catalisador, mantendo a fase desejada (Fe_3O_4) e evita a formação de ferro metálico. A ausência de ferro metálico e a presença da fase magnetita e wüstita podem ser confirmadas pelo DRX do catalisador $F_{15}C_{10}A^{CP}$ reduzido a $600^{\circ}C$, Figura 35. A presença da wüstita (FeO), não é desejável visto que, assim como Fe^0 pode levar a reação de metanação e de Boudouard (HENRIK;STANKO;JANEZ,2006; CAMPBELL;CRAVEN;YOUNG, 1970). A reação de Boudouard ($2CO \rightleftharpoons C + CO_2$) produz carbono que é depositado na superfície do catalisador e pode ocasionar o bloqueio dos sítios ativos e conseqüentemente a desativação (BENNY, 2010). Além disso, a reação de Boudouard consome o produto da reação de RWGS, o CO , e produz o reagente da reação de RWGS, o CO_2 . Assim a temperatura de redução adequada é importante para que a reação de Boudouard não seja a etapa limitante do processo de redução.

A atividade dos catalisadores na reação de *shift* reverso depende de diversos fatores como condições operacionais, natureza do íon substituto e a covalência dos íons $Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$. Dumesic, Topsoe e Boudart (1975) descobriram que a expansão da ligação nos sítios tetraédricos e a contração nos octaédricos aumentam a covalência do sistema e melhoram a troca eletrônica entre os íons nos sítios octaédricos. Desse modo espera-se que a presença da magnetita em temperaturas de ativação acima de $500^{\circ}C$ nos catalisadores favoreça a atividade da reação de *shift* reverso.

Os perfis de TPR dos catalisadores preparados por impregnação sequencial e com presença de céria encontram-se na Figura 52.

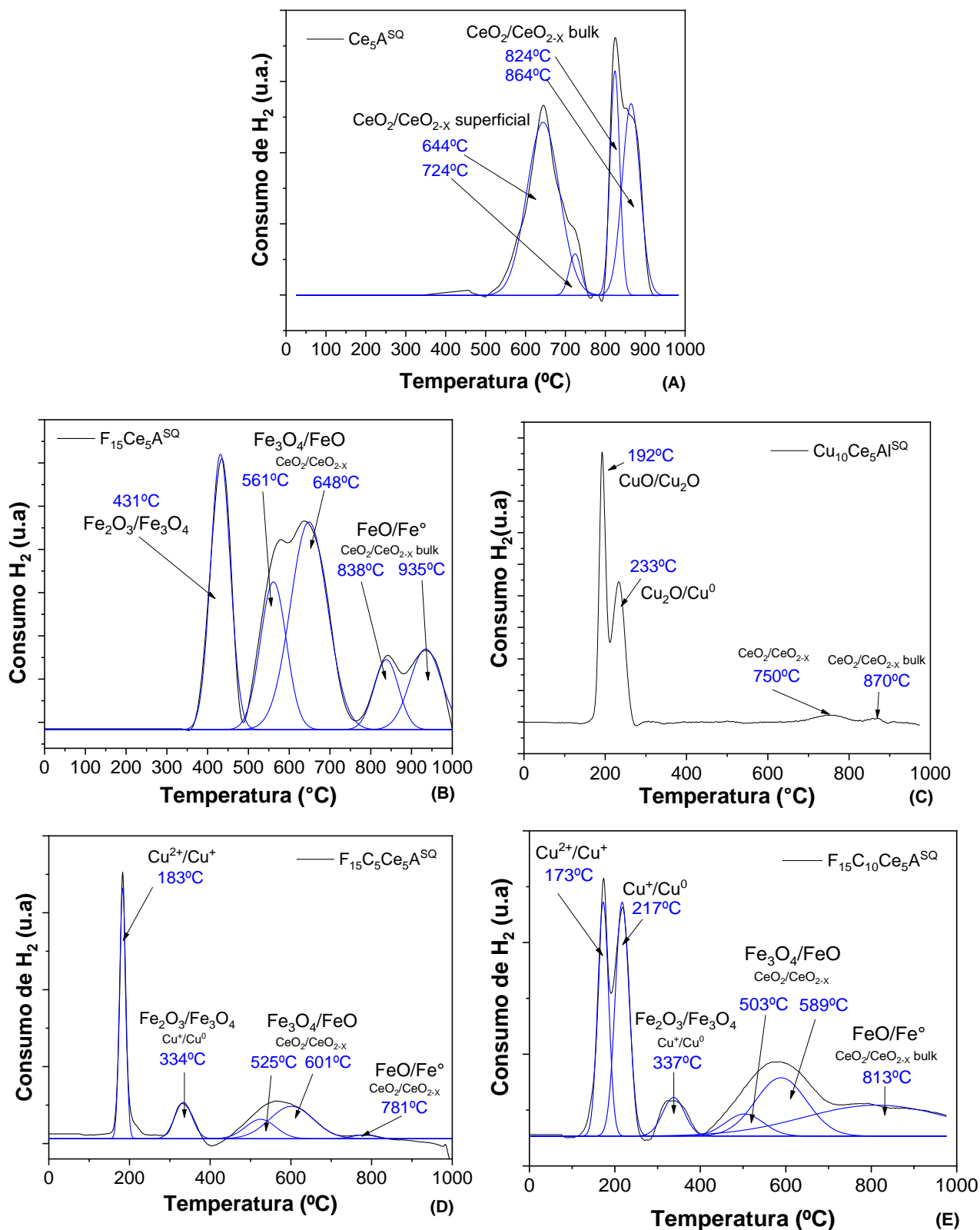


Figura 52. Perfil de TPR para os catalisadores preparados por impregnação sequencial. (A) Ce_5A^{SQ} , (B) $F_{15}Ce_5A^{SQ}$, (C) $Cu_{10}Ce_5Al^{SQ}$, (D) $F_{15}C_5Ce_5A^{SQ}$, (E) $F_{15}C_{10}Ce_5A^{SQ}$

No TPR do suporte misto Ce_5A^{SQ} , Figura 52(A), quatro picos de redução são observados, podendo ser atribuídos a dois tipos de ânion oxigênio no CeO_2 . Os dois primeiros picos em 644 e 724 °C são atribuídos a oxigênios superficiais situados em sítios de coordenação tetraédrica do íon Ce^{4+} , sendo os picos em temperaturas mais altas em 824 e 864 °C atribuídos ao oxigênio *bulk* encontrado no Ce^{4+} (CAO *et al.*, 2020).

O perfil de TPR do catalisador $F_{15}Ce_5A^{SQ}$ apresenta picos de consumo de H_2 bem segregados, o que pode ser característico da conhecida redução em dois estágios do óxido de ferro: o primeiro estágio em baixa temperatura (431 °C) representa a redução de Fe_2O_3 à Fe_3O_4 , enquanto o segundo estágio é atribuído à redução de Fe_3O_4 à FeO em temperatura mais alta (561°C). O pico em 648 °C pode ser atribuído a redução $Fe_3O_4 \rightarrow FeO$, bem como, aos oxigênios superficiais situados em sítios de coordenação tetraédrica do íon Ce^{4+} .

De acordo com estudos anteriores, os picos de redução em 838 e 935 °C do catalisador $F_{15}Ce_5A^{SQ}$ são bastante complexos porque envolvem a transformação de uma mistura de Fe^{3+} e Fe^{2+} em ferro metálico. Além disso, segundo Yang *et al.*, (2020) o deslocamento dos picos acima de 800°C para temperaturas mais altas em relação ao suporte são devido às interações Fe-Ce. A maior interação entre os componentes ativos e o suporte é esperada nos catalisadores preparados por impregnação em comparação aos coprecipitados sobre o suporte. Assim o deslocamento dos picos de 824°C para 838°C e do pico 864°C para 935°C, do suporte para o catalisador $F_{15}Ce_5A^{SQ}$, verificados nas Figuras 52 (A e B), corroboram com o aumento da interação metal-suporte neste catalisador.

Em sequência ao estudo do TPR dos catalisadores de cobre preparados por impregnação sequencial ($C_{10}Ce_5A^{SQ}$), na Figura 52(C), observa-se uma diminuição das temperaturas de redução em relação ao catalisador coprecipitado sobre o suporte e sem CeO_2 , $C_{10}Ce_5A^{SQ}$ (Figura 52(B)). O catalisador impregnado ($C_{10}Ce_5A^{SQ}$) apresenta um pico de redução em temperatura mais baixa, 192°C, que pode se referir a redução de óxido de cobre finamente disperso. O pico de redução em temperatura mais elevada, 233°C, já havia sido observado no catalisador coprecipitado sobre a alumina e se refere à redução do óxido de cobre *bulk* a cobre metálico, em diferentes interações com o suporte.

Para os catalisadores bimetálicos ($F_{15}C_5Ce_5A^{SQ}$ e $F_{15}C_{10}Ce_5A^{SQ}$), a adição de Cu ocasionou uma diminuição das temperaturas de redução das espécies de óxido de ferro em comparação ao catalisador de referência ($F_{15}Ce_5A^{CP}$). Segundo Chen *et al* (2024) a adição de Cu a catalisadores à base de ferro promove a redução do pico referente a Fe_2O_3 *bulk* para Fe_3O_4 e o aparecimento de picos em baixa temperatura (em torno de $133^\circ C$), que pode ser explicado pela redução de pequenos aglomerados de CuO sem interação com Fe_2O_3 *bulk*. A redução do Fe_2O_3 a Fe_3O_4 pode ser confirmada pelo difratograma do catalisador $F_{15}C_{10}Ce_5A^{SQ}$ reduzido a $600^\circ C$ (Figura), em que se verifica apenas o aparecimento de picos relativos à magnetita. Os picos em $334^\circ C$ e $337^\circ C$ dos catalisadores $F_{15}C_5Ce_5A^{SQ}$ e $F_{15}C_{10}Ce_5A^{SQ}$, respectivamente, também podem ser atribuídos à redução de CuO para Cu^0 e à possível redução $Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4$, devido a interações Cu-Fe (YANG *et al.*, 2020). Os picos nas faixas de 500 a $600^\circ C$ dos catalisadores bimetálicos são atribuídos à redução $Fe_3O_4 \rightarrow FeO$ e a oxigênios superficiais situados em sítios de coordenação tetraédrica do íon Ce^{4+} , já observados anteriormente. E os picos em 781 e $813^\circ C$ à redução $FeO \rightarrow Fe^0$ e ao oxigênio bulk ligado ao Ce^{4+} .

A Figura 53 apresenta o perfil de TPR dos catalisadores $F_{15}C_5Ce_5A^{SM}$ e $F_{15}C_{10}Ce_5A^{SM}$ preparados por impregnação simultânea. Observa-se que ocorre uma pequena diminuição da temperatura de redução referente à redução das diferentes espécies de CuO, bem como, um pequeno deslocamento do pico de redução para temperaturas mais elevadas em relação à redução das espécies de óxido de ferro. Isto demonstra que a diferença no procedimento de preparação dos catalisadores impregnados pode inferir na natureza das espécies ativas.

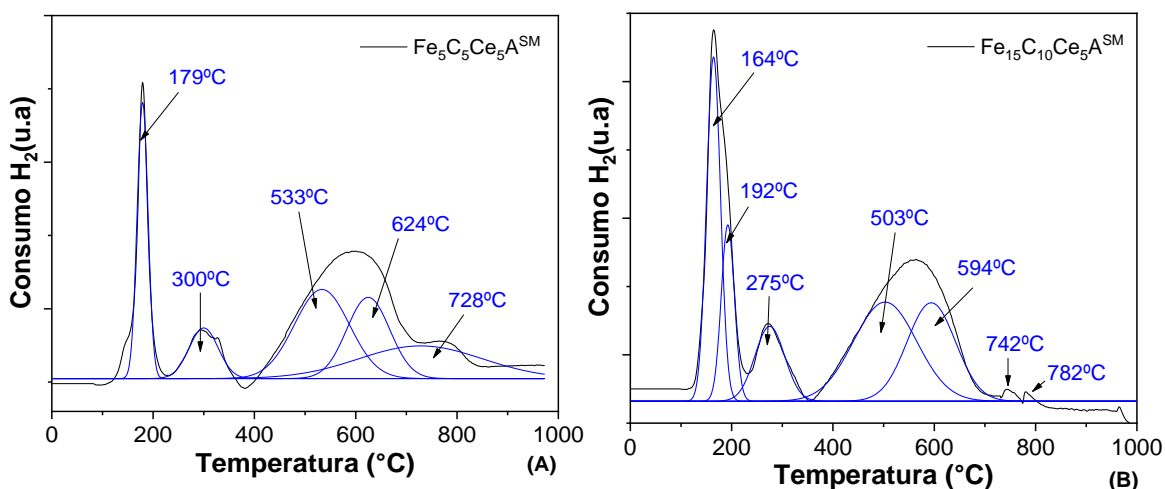


Figura 53. Perfil de TPR para os catalisadores preparados por impregnação simultânea. (A) F₁₅C₅Ce₅A^{CP}; (B) F₁₅C₁₀Ce₅A^{CP}

6.8 CONCLUSÕES PARCIAIS

A partir das caracterizações realizadas foi possível confirmar que as diferenças nos métodos de preparação dos catalisadores favoreceram a formação de espécies com naturezas distintas.

Os catalisadores coprecipitados sobre o suporte e os catalisadores impregnados simultaneamente apresentaram a formação de duas fases de óxidos de ferro, hematita e magnetita. Estes métodos se assemelham devido ao maior contato entre os aquo-complexos de ferro e cobre durante as etapas de preparação do catalisador, essa maior interação pode ter favorecido a formação de espécies de Fe⁺³ e Fe⁺² da magnetita. Em contrapartida, os catalisadores impregnados sequencialmente preparados com menor interação entre os componentes ativos, apresentaram apenas a fase de hematita de óxido de ferro na sua composição.

Com base nas análises de DRX reduzido dos catalisadores mais representativos de cada grupo, F₁₅C₁₀A^{CP} e F₁₅C₁₀Ce₅A^{SQ}, conclui-se que a céria pode ter atuado como um estabilizador da fase ativa (magnetita) nos catalisadores impregnados após a redução. Bem como, a céria pode ter contribuído para manter o cobre metálico mais disperso, de modo que ele não foi detectado no catalisador F₁₅C₁₀Ce₅A^{SQ}. Com relação a distribuição espacial dos óxidos sobre o suporte, através do mapeamento EDS dos catalisadores

$F_{15}C_{10}A^{CP}$ e $F_{15}C_{10}Ce_5A^{SQ}$ foi constatado uma melhor distribuição espacial dos óxidos de ferro e cério sobre os suportes, em relação aos óxidos de cobre.

Após a incorporação do Fe e Cu nos suportes observa-se uma mudança na morfologia dos catalisadores em relação a morfologia dos suportes. Nota-se o aparecimento de pequenas partículas aglomeradas dos óxidos. Sendo que, na morfologia dos catalisadores coprecipitados sobre o suporte é possível observar nitidamente a presença dos óxidos segregados depositados superficialmente sobre o suporte. Enquanto que, nos catalisadores impregnados não é possível observar delimitações entre os óxidos e o suporte, isto sugere uma maior incorporação dos óxidos no suporte destes catalisadores.

De modo geral, independentemente do método de preparação, as propriedades texturais dos catalisadores foram semelhantes, com estrutura mesoporosa e estreita distribuição de poros. Os catalisadores impregnados apresentaram ligeira redução de área superficial, tamanho de poro e volume de poro.

7 RESULTADOS E DISCUSSÃO – PARTE 2: AVALIAÇÃO DOS CATALISADORES NA REAÇÃO DE RWGS

7.1 ESTUDO EXPLORATÓRIO PARA A DETERMINAÇÃO DAS CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS DA REAÇÃO DE RWGS

O catalisador $F_{15}C_{10}A^{CP}$ foi utilizado como modelo no estudo exploratório para a determinação das melhores condições reacionais para a avaliação comparativa dos demais catalisadores.

7.1.1 Influência da temperatura de reação e da temperatura de ativação do catalisador

A reação de RWGS é uma reação endotérmica ($\Delta H^0_{(298K)}=41,2 \text{ KJ.mol}^{-1}$) e não espontânea com $\Delta G^0_{(298K)}=28,6 \text{ KJ.mol}^{-1}$. Sendo assim, espera-se que o aumento da temperatura aumente os valores das constantes de equilíbrio (K) e conseqüentemente diminua o valor de ΔG , elevando a espontaneidade da reação no sentido da formação de produtos, até atingir o equilíbrio termodinâmico. Os parâmetros termodinâmicos teóricos ($K_{Ti}, \Delta G_{Ti}$) foram calculados para diferentes temperaturas de reação a partir dos valores de referência da reação de RWGS a 25°C obtidos de SU *et al.*, 2017, $\Delta H_{298K} = 41.2 \text{ kJ.mol}^{-1}$ e $\Delta G_{298K} = 28.6 \text{ kJ.mol}^{-1}$. As curvas teóricas calculadas ΔG versus Temperatura versus K estão apresentados na Figura 54.

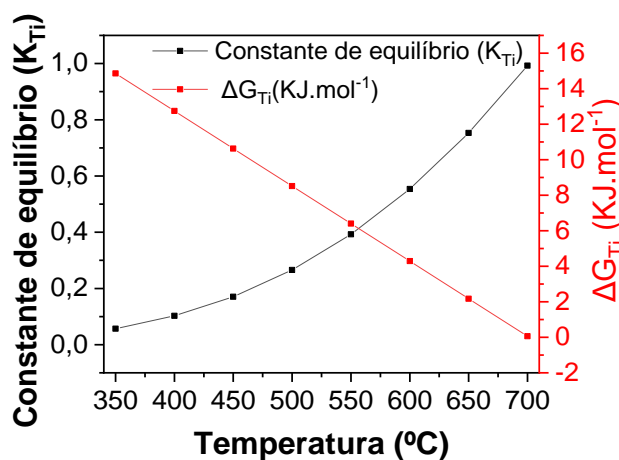


Figura 54. Parâmetros termodinâmicos teóricos da reação de RWGS calculados a partir dos valores de referência obtidos de SU *et al.*, 2017 ($\Delta H_{298K} = 41.2 \text{ kJ.mol}^{-1}$, $\Delta G_{298K} = 28.6 \text{ kJ.mol}^{-1}$)

Observa-se através da Figura 54 que o aumento da temperatura da reação aumenta o valor das constantes de equilíbrio (K_{Ti}) e reduz a energia livre de Gibbs (ΔG_{Ti}), como esperado para uma reação endotérmica. O equilíbrio termodinâmico teórico é atingido entre 650 e 700°C, em virtude do ΔG ser aproximadamente igual a zero nesta faixa de temperatura.

Este estudo teórico corrobora com os resultados observados por Perez *et al.*, 2017; Sengupta *et al.*, 2019; Yang *et al.*, 2020 e Merkouri *et al.*, 2022. Os autores verificaram o comportamento termodinâmico da reação de RWGS através da equação de estado de Soave-Redlich-Kwong com auxílio do software ChemCad® da ChemStations e confirmaram o equilíbrio termodinâmico da reação de RWGS sendo atingido na faixa de temperatura de 650-700°C.

Em sequência foi realizado o estudo experimental da temperatura de reação na conversão de CO₂, seletividade e rendimento a CO da reação de RWGS, conforme Figura 55. Como anteriormente estabelecido, a reação de RWGS é favorecida pelo aumento da temperatura e esse comportamento é claramente observado na Figura 55, em que, as conversões de CO₂ aumentam com elevação da temperatura. O mesmo comportamento é observado em relação à seletividade e ao rendimento a CO. A fim de se obter alto rendimento em CO e evitar a contribuição de outras reações (Sabatier e Boudouard), a temperatura da reação deve ser mantida abaixo da temperatura de equilíbrio (650- 700°C), que foi calculada na Figura 54. Desse modo, com base nos resultados da Figura 55, a temperatura de reação de 600°C foi tomada com referência para o estudo comparativo dos demais catalisadores.

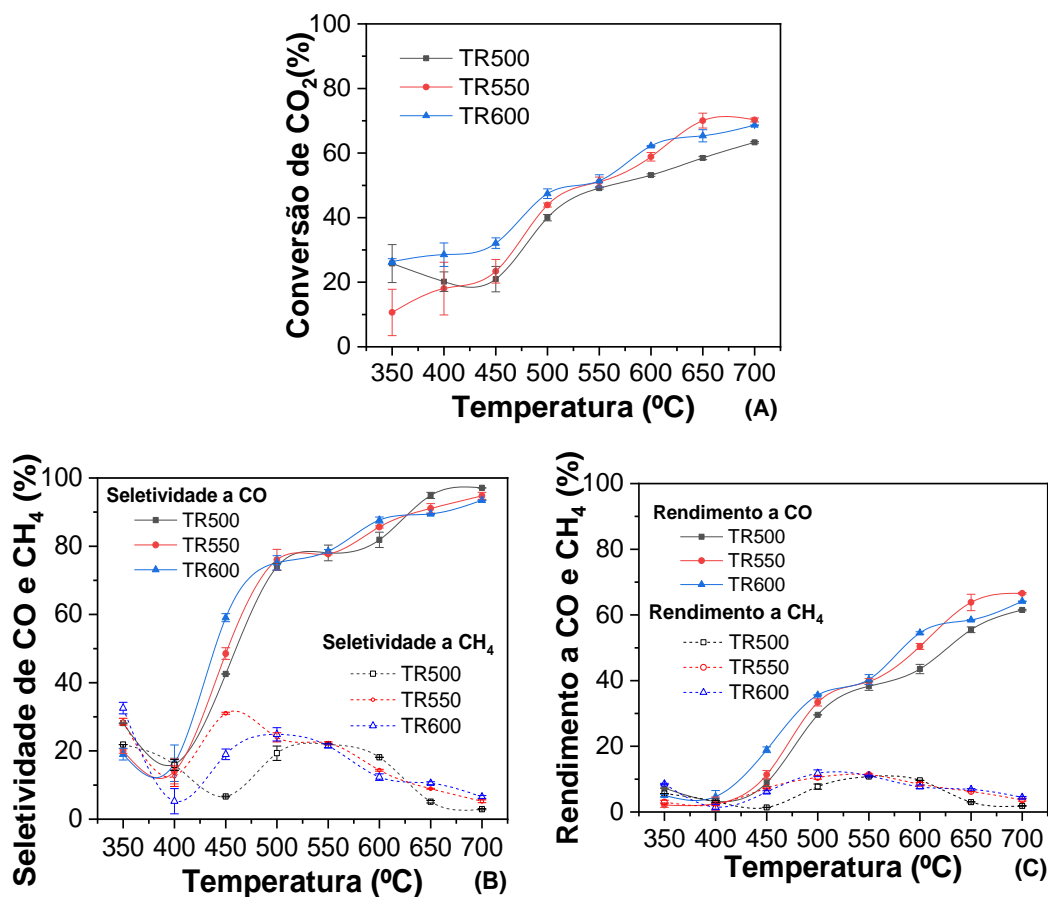


Figura 55. Influência da temperatura de reação e temperatura de ativação do catalisador $\text{Fe}_{15}\text{C}_{10}\text{A}^{\text{CP}}$. (A) Conversão de CO_2 , (B) Seletividade a CO e CH_4 , (C) Rendimento a CO e CH_4 ($\text{H}_2/\text{CO}_2 = 6:1$, $F=50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, $W(\text{cat})= 0,2 \text{ g}$, $\text{GHSV}= 13805 \text{ h}^{-1}$)

A temperatura de ativação foi definida com base nos resultados do TPR, apresentados nas Figuras 51, 52 e 53, e nos resultados experimentais de conversão de CO_2 , seletividade e rendimento a CO do catalisador $\text{F}_{15}\text{C}_{10}\text{A}^{\text{CP}}$ na reação de RWGS (Figura 55). A faixa de temperatura de ativação entre 500-600°C foi estabelecida visando à redução das espécies de Fe_2O_3 em Fe_3O_4 , fase ativa para reação de *shift* e consequentemente de *shift* reverso. Temperaturas de redução acima de 650°C favorecem a formação de ferro metálico e, por sua vez, essa espécie favorece a reação de Boudouard, podendo aumentar a produção de coque (HENRIK;STANKO;JANEZ,2006; CAMPBELL;CRAVEN;YOUNG, 1970).

O estudo experimental da influência da temperatura de ativação do catalisador $\text{F}_{15}\text{C}_{10}\text{A}^{\text{CP}}$ é apresentada na Figura 55. Observa-se que os maiores valores de conversão de CO_2 , de seletividade e de rendimento em CO foram, em geral, alcançados quando o catalisador foi reduzido a 600°C (TR600). Sendo

assim, 600°C foi estabelecida como a temperatura de ativação dos catalisadores para os testes posteriores.

7.1.2 Influência da razão molar H₂/CO₂

Após a definição das temperaturas de reação e de ativação em 600°C, foi definida a melhor razão molar H₂/CO₂ para o catalisador Fe₁₅C₁₀A^{CP} na reação de RWGS. Para isso, foram estudadas as razões molares 3:1, 6:1, 9:1 e os testes foram conduzidos ao longo 8 horas, conforme a Figura 56.

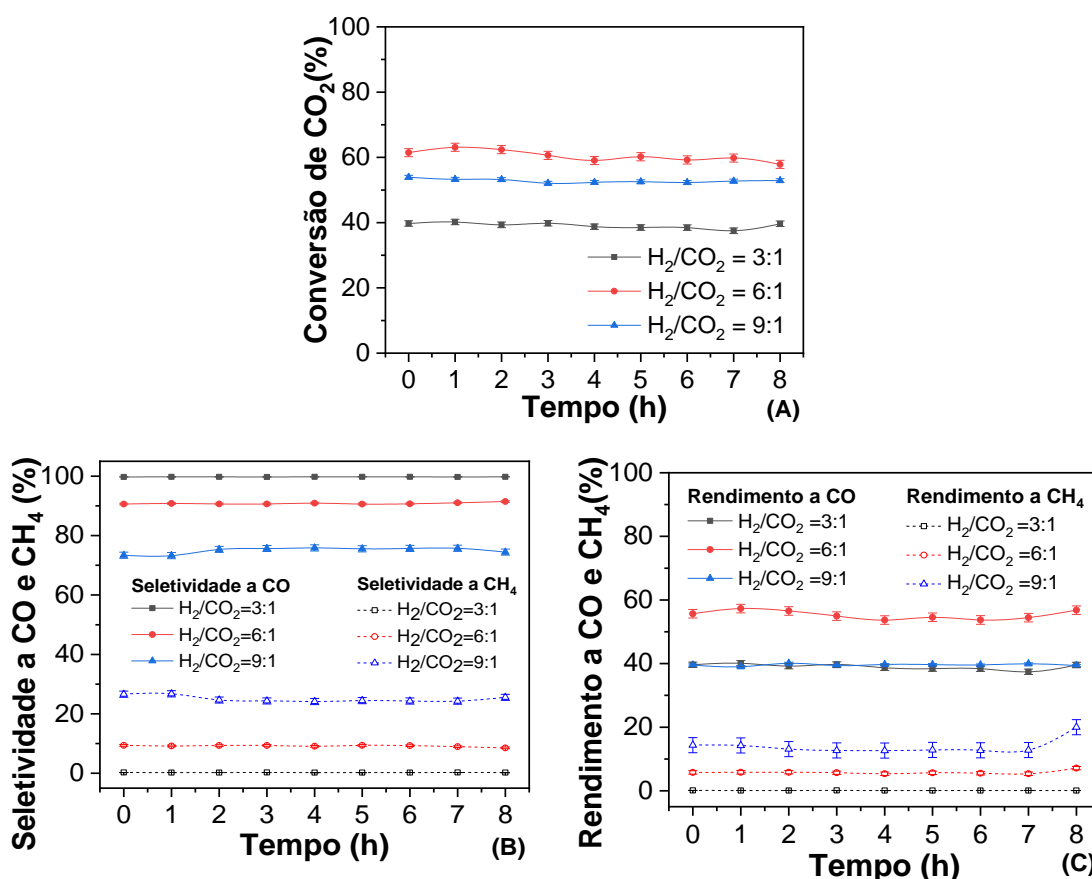


Figura 56. Influência da razão H₂/CO₂ para o catalisador Fe₁₅C₁₀A^{CP}. (A) Conversão de CO₂, (B) Seletividade a CO e CH₄, (C) Rendimento a CO e CH₄ (Temperatura de ativação = 600°C, temperatura de reação = 600°C, F = 50 mL·min⁻¹, W(cat) = 0,2 g, GHSV = 13805 h⁻¹)

Observa-se através da Figura 56(A) que a conversão de CO₂ foi maior na razão H₂/CO₂ intermediária de 6:1, com valor médio no decorrer de 8hs de 60,88%. O aumento da razão H₂/CO₂ para 9:1, ocasionou uma redução da

conversão de CO₂ para 52,81% em relação a razão 6:1, sugerindo que H₂ em excesso pode afetar a atividade do catalisador.

Com relação ao estudo da seletividade, observa-se na Figura 56(B) que o aumento da razão molar H₂/CO₂ reduz a seletividade a CO e aumenta a seletividade a CH₄, em virtude da maior quantidade de H₂ disponível. A razão molar H₂/CO₂ =3:1 apresentou seletividade de 100% para CO, enquanto que a razão 9:1 teve seletividade de CO média de 74,98% e maior seletividade a metano, com 25,02%.

Assim, tendo em vista que o rendimento de uma reação é definido em termos da conversão e da seletividade, este parâmetro foi tomado como base para a definição da razão molar H₂/CO₂=6:1 como referência para as próximas etapas deste trabalho. Conforme pode ser observado na Figura 56(C), a 600°C, os maiores rendimentos a CO foram obtidos usando a razão molar H₂/CO₂=6:1, alcançando um valor médio de 55,29%, com alta estabilidade ao longo de 8h de reação.

7.1.3 Influência da velocidade espacial (GHSV)

Em sequência ao estudo exploratório das melhores condições reacionais, a influência da GHSV foi investigada nos valores de 13805, 6903 e 4618 h⁻¹, conforme Figura 57.

Observa-se que o melhor desempenho em termos de conversão de CO₂ foi alcançado para GHSV= 6903 h⁻¹, com valor médio no decorrer de 8 horas de aproximadamente 68,43%. Quando GHSV é igual a 4618 h⁻¹ e 13805 h⁻¹, a conversão de CO₂ alcança 61,38% e 60,88%, respectivamente (Figura 57 (A)). Quanto à seletividade, Figura 57(B), observa-se que, para o GHSV igual a 13805 h⁻¹, a seletividade a CO permaneceu aproximadamente constante em 90,82% e a seletividade de CH₄ em 9,18%. Quando as velocidades espaciais foram reduzidas para 4618 h⁻¹ e 6903 h⁻¹ houve uma considerável diminuição de seletividade a CO e um aumento complementar de seletividade a CH₄. Portanto pode-se concluir que o maior tempo de contato favoreceu a produção de CH₄.

Diante do exposto, valor de GHSV foi estabelecido como 13805 h⁻¹ para as próximas etapas do trabalho com base no melhor rendimento de CO. Além disso, o GHSV = 13805 h⁻¹ possui menor volume de leito e é sempre desejável

utilizar menores volumes de leito catalítico em vista a redução de custos de capital ao processo.

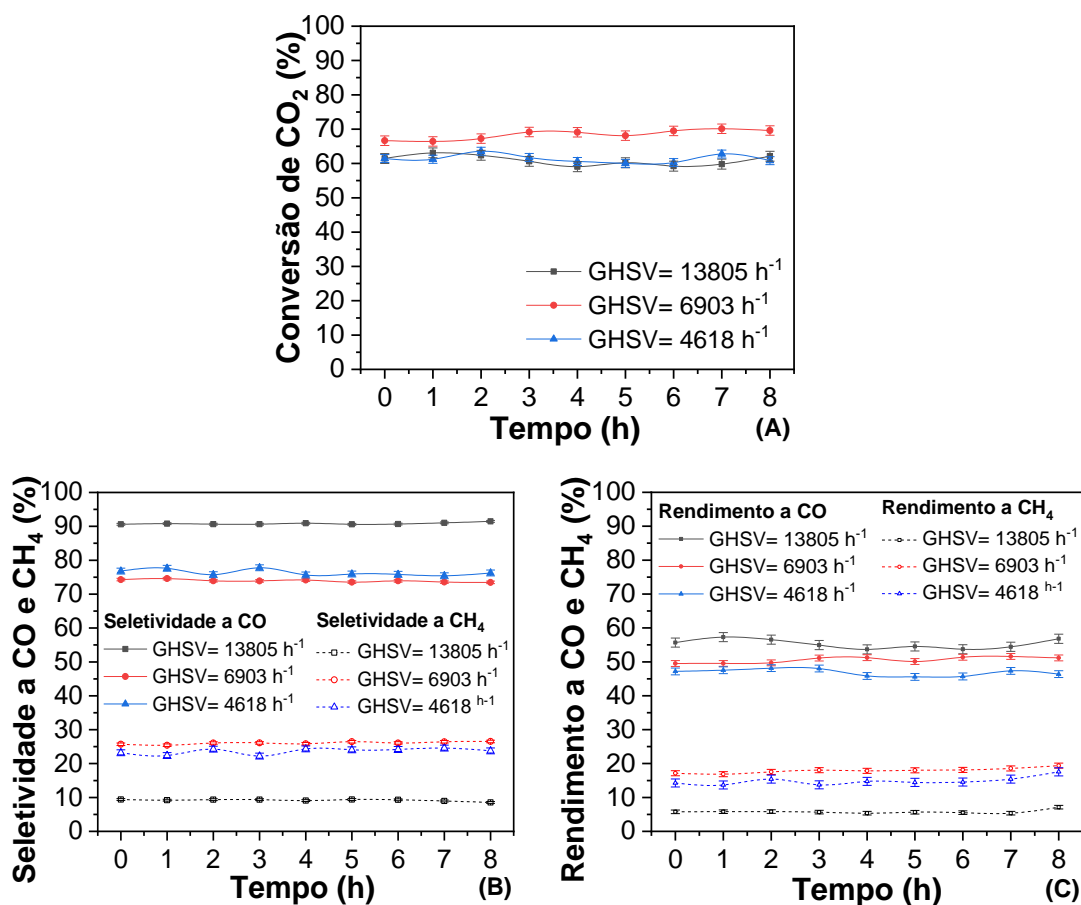


Figura 57. Influência do GHSV para o catalisador F₁₅C₁₀A^{CP}. (A) Conversão de CO₂, (B) Seletividade a CO e CH₄, (C) Rendimento a CO e CH₄ (Temperatura de ativação=600°C, temperatura de reação=600°C, F=50 mL.min⁻¹, W(cat)=0,2 g, H₂/CO₂=6:1)

7.1.4 Teste de difusão de filme

Finalizando os testes exploratórios para determinação das melhores condições de reação, foi realizado o teste de difusão de filme, conforme Figura 58. Observa-se que a curva de conversão *versus* vazão de reagentes é uma reta paralela ao eixo das vazões para valores maiores que 50 mL.min⁻¹. Considera-se então que o efeito de difusão é desprezível nessa condição. Baseado nesse resultado, o fluxo total de gases foi mantido o mesmo dos testes anteriores, 50 mL.min⁻¹, visando sempre a minimização de recursos de processo.

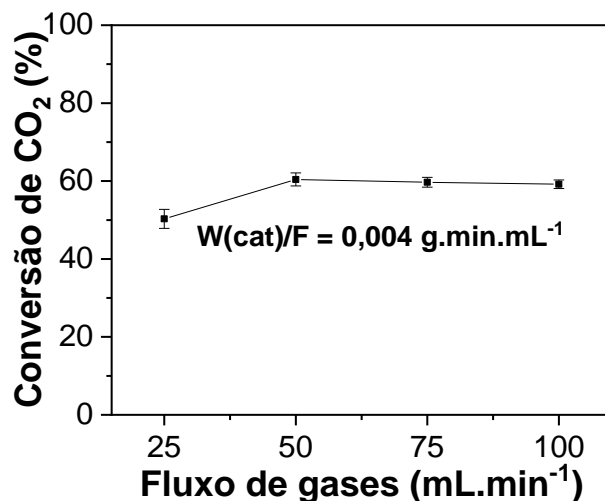


Figura 58. Teste de difusão de filme para o catalisador $F_{15}C_{10}A^{CP}$ (Temperatura de ativação=600°C, temperatura de reação=600°C, $W(\text{cat})=0,2$ g, $H_2/CO_2=6:1$)

Por fim, as condições reacionais estabelecidas no estudo exploratório utilizando o catalisador $F_{15}C_{10}A^{CP}$ foram: Temperatura de ativação=600°C; temperatura de reação = 600 °C; Fluxo de H_2 para redução= 30 mL.min⁻¹; $H_2/CO_2=6:1$; $F=50$ mL.min⁻¹; $GHSV=13805$ h⁻¹; $W(\text{cat})=0,2$ g. Estas condições foram, então, utilizadas para a avaliação comparativa dos catalisadores preparados neste trabalho, conforme apresentado a seguir.

7.2 TESTES CATALÍTICOS COMPARATIVOS: CATALISADORES PREPARADOS POR COPRECIPITAÇÃO SOBRE O SUPORTE

A Figura 59 apresenta os resultados dos testes catalíticos da reação de *shift* reverso para os catalisadores preparados por coprecipitação sobre a alumina, em função do tempo de reação.

É possível observar que os catalisadores de modo geral apresentaram alta estabilidade ao longo de 8 horas de reação, com conversões de CO_2 quase constantes, dos primeiros 10 minutos até a oitava hora de reação. As seletividades a CO e CH_4 , bem como, os rendimentos aos respectivos produtos, também foram estáveis ao longo do tempo.

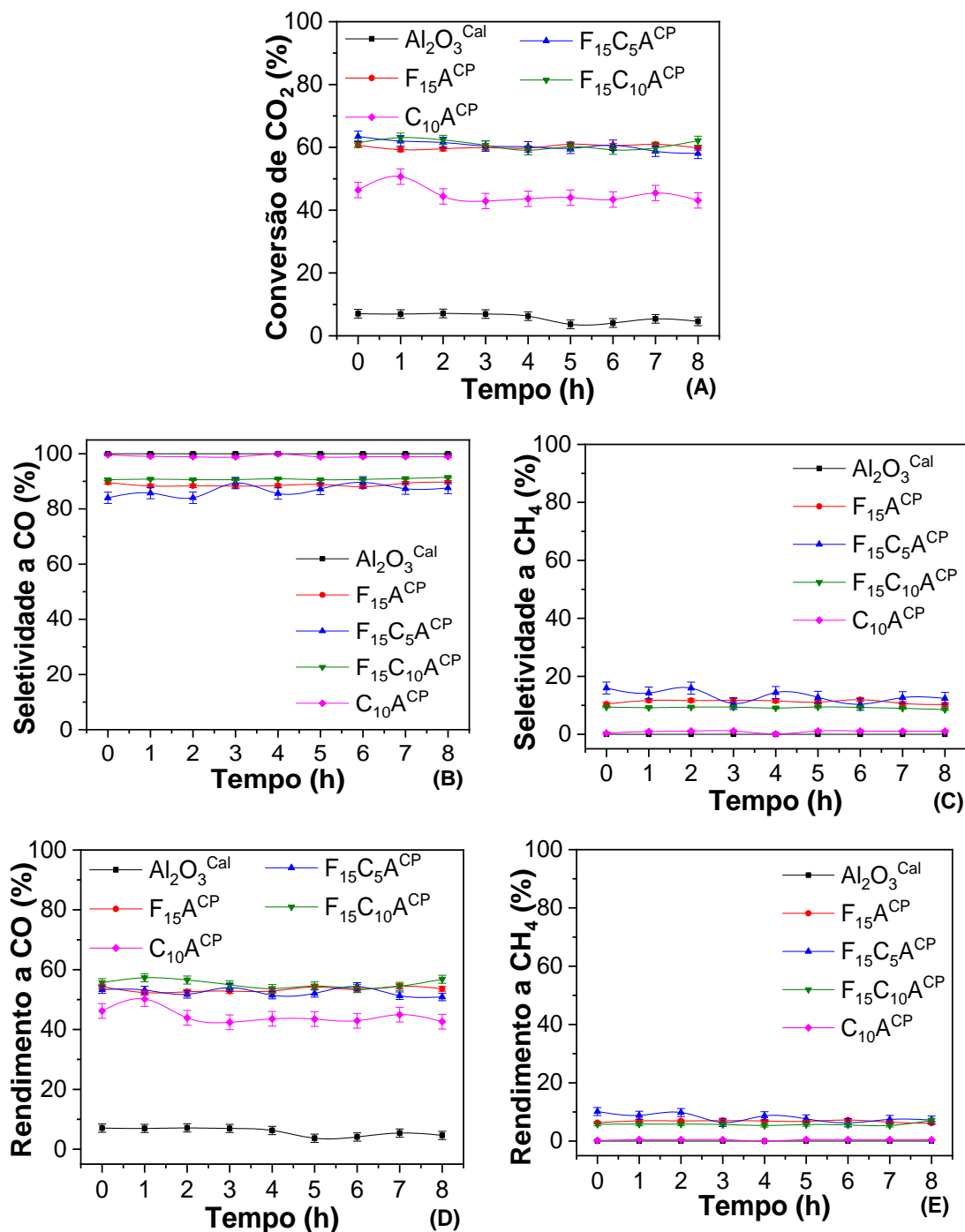


Figura 59. Reação de RWGS sobre catalisadores preparados por coprecipitação sobre o suporte. (A) Conversão de CO_2 , (B) Seletividade a CO , (C) Seletividade a CH_4 , (D) Rendimento a CO , (E) Rendimento a CH_4 (Temperatura de ativação = 600°C , Temperatura de reação = 600°C , $\text{H}_2/\text{CO}_2=6:1$, $F=50\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, $\text{GHSV}=13805\text{ h}^{-1}$, $W(\text{cat})=0,2\text{ g}$).

Os catalisadores à base de ferro $\text{F}_{15}\text{A}^{\text{CP}}$, $\text{F}_{15}\text{C}_5\text{A}^{\text{CP}}$ e $\text{F}_{15}\text{C}_{10}\text{A}^{\text{CP}}$, independente do teor de cobre, apresentaram conversão média de CO_2 praticamente iguais, em torno de 61%. Os valores médios de seletividade a CO foram bastante próximos, com 88,78% para $\text{F}_{15}\text{A}^{\text{CP}}$, 86,74% para $\text{F}_{15}\text{C}_5\text{A}^{\text{CP}}$ e um

ligeiro aumento para o catalisador contendo maior teor de cobre ($F_{15}C_{10}A^{CP}$) com 90,82%.

A influência do cobre na seletividade a CO é bem conhecida, principalmente devido a sua baixa energia de dessorção de CO, amplamente discutida no tópico 3.3.2 (Figura 10). Isto pode ser observado de forma acentuada ao se comparar o catalisador contendo apenas o cobre suportado na alumina ($C_{10}A^{CP}$) com o catalisador de ferro suportado na alumina ($F_{15}A^{CP}$), na Figura 59(B). Percebe-se que o catalisador de cobre alcança praticamente 100% de seletividade a CO, enquanto que o catalisador $F_{15}A^{CP}$ alcança 88,78%.

No entanto, vale destacar o alto desempenho do catalisador $F_{15}A^{CP}$ na reação de RWGS, mesmo sem a presença de cobre, isto demonstra que o Fe é o principal sítio ativo para conversão de CO_2 . Todavia é importante ressaltar que o catalisador $F_{15}A^{CP}$ apresentou maior percentual de óxido de potássio em relação aos demais catalisadores do grupo, com 1,06% de acordo com a análise elementar por FRX (Tabela 8). A presença de K_2O nos catalisadores foi ocasionada devido à remoção incompleta do agente precipitante (K_2CO_3) durante as etapas de lavagem na preparação do catalisador. De acordo com a literatura, a promoção de metais alcalinos, como K, é conhecida por melhorar a atividades dos catalisadores na reação de *shift* reverso (CHEN *et al.*, 2003; WANG *et al.*, 2011; NING *et al.*, 2017). Por isso um maior percentual de K_2O pode ter favorecido a atividade de $F_{15}A^{CP}$, compensando a ausência do cobre no catalisador. Porém, para confirmação dos efeitos do potássio na atividade dos catalisadores é preciso um estudo mais aprofundado sobre o tema.

O catalisador $F_{15}C_{10}A^{CP}$ obteve o melhor resultado do grupo, com rendimento médio ao longo de 8 horas de 55,29%. Este maior rendimento ocorreu em virtude do ligeiro aumento de seletividade observado neste catalisador, visto que, o rendimento ao produto é definido em termos da conversão e da seletividade e não houve diferença significativa na conversão de CO_2 sobre os catalisadores à base de ferro. A maior seletividade verificada no catalisador $F_{15}C_{10}A^{CP}$ pode ser atribuída ao maior percentual de cobre no catalisador (10%).

7.3 TESTES CATALÍTICOS COMPARATIVOS: CATALISADORES PREPARADOS POR IMPREGNAÇÃO

A Figura 60 apresenta os resultados dos testes catalíticos da reação de *shift* reverso para os catalisadores preparados por impregnação sequencial e simultânea em função do tempo de reação.

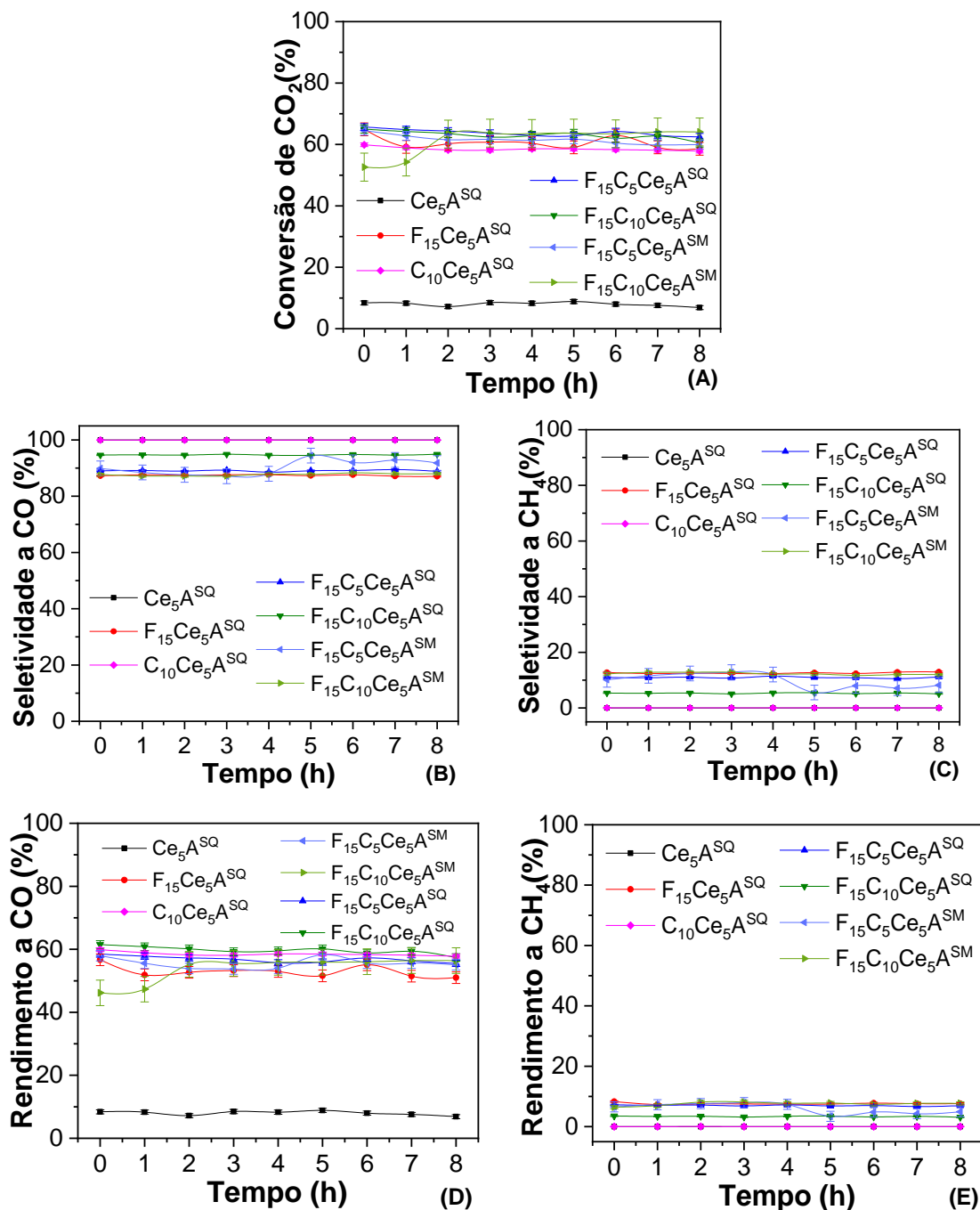


Figura 60. Reação de RWGS sobre catalisadores preparados por impregnação. (A) Conversão de CO_2 , (B) Seletividade a CO , (C) Seletividade a CH_4 , (D) Rendimento a CO , (E) Rendimento a CH_4 (Temperatura de ativação= $600^\circ C$; Temperatura de reação = $600^\circ C$, $H_2/CO_2=6:1$, $F=50\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, $GHSV=13805\text{ h}^{-1}$, $W(\text{cat})=0,2\text{ g}$).

É possível observar um comportamento semelhante aos catalisadores coprecipitados sobre o suporte com relação à alta estabilidade ao longo do tempo de reação, com conversões de CO₂ quase constantes dos primeiros 10 minutos até a oitava hora de reação. As seletividades a CO e CH₄, bem como, os rendimentos aos respectivos produtos também foram estáveis ao longo do tempo.

Em termos de conversão de CO₂, Figura 60(A), os resultados são próximos entre si, tendo os catalisadores F₁₅C₅Ce₅A^{SQ} e F₁₅C₁₀Ce₅A^{SQ} maiores conversões, em torno de 64%. O catalisador F₁₅Ce₅A^{SQ}, apresentou conversão de CO₂ de aproximadamente 61% e o catalisador de C₁₀Ce₅A^{SQ}, de 58,5%, o menor valor da série.

Os catalisadores F₁₅C₅Ce₅ASM e F₁₅C₁₀Ce₅ASM preparados por impregnação simultânea apresentaram conversões médias de CO₂ de aproximadamente 62%. Este resultado é ligeiramente menor do que os obtidos pelos catalisadores similares preparados por impregnação sequencial (64%). Assim como, em termos de rendimento a CO, os catalisadores impregnados sequencialmente apresentaram um ligeiro aumento em relação aos impregnados simultaneamente, conforme observado na Figura 60(D). Os catalisadores F₁₅C₅Ce₅A^{SQ} e F₁₅C₁₀Ce₅A^{SQ} tendem a apresentar uma interação metal-suporte mais forte que os catalisadores F₁₅C₅Ce₅ASM e F₁₅C₁₀Ce₅ASM, conforme sugerido na Figura 40, além disso apresentaram maior área superficial (Tabela 14). Estas características podem ter favorecido a maior atividade dos catalisadores impregnados sequencialmente em relação aos impregnados simultaneamente.

Fica evidente o aumento da seletividade a CO nos catalisadores contendo cobre. O catalisador C₁₀Ce₅A^{SQ} apresenta seletividade a CO de aproximadamente 100% durante as 8 horas de reação, seguido pelo catalisador com 10% de CuO (F₁₅C₁₀Ce₅A^{SQ}), com 95% de seletividade. Quando o teor de óxido de cobre é de 5%, no catalisador F₁₅C₅Ce₅A^{SQ}, ocorre uma redução de 6% na seletividade a CO, que atinge o valor médio de 89% e aumento complementar da seletividade a CH₄. O catalisador sem cobre, F₁₅Ce₅A^{SQ}, apresentou o menor valor de seletividade a CO do grupo (87%) e a maior seletividade a metano (13%).

Os catalisadores que apresentaram o melhor rendimento ao produto de interesse, CO, foram F₁₅C₁₀Ce₅A^{SQ} e C₁₀Ce₅A^{SQ}, com aproximadamente 60% e

58,5%, respectivamente. Apesar do $C_{10}Ce_5A^{SQ}$ apresentar o menor resultado de conversão de CO_2 , sua elevada seletividade a CO levou ao aumento do rendimento ao produto.

No que tange ao catalisador com melhor desempenho do grupo, $F_{15}C_{10}Ce_5A^{SQ}$, a maior atividade em relação aos catalisadores impregnados pode estar relacionada a alguns fatores, como: i) maior teor de cobre na composição do catalisador (10%), ii) ausência da fase wüstita e ferro metálico no catalisador reduzido a $600^\circ C$, bem como, ao elevado percentual da fase magnetita (considerada fase ativa para *shift* reverso), observado nos difratogramas de raios X do catalisador $F_{15}C_{10}Ce_5A^{SQ}$ reduzido a $600^\circ C$ (Figura 35).

No tocante aos catalisadores com melhor desempenho de cada grupo, $F_{15}C_{10}A^{CP}$ (coprecipitação sobre o suporte) e $F_{15}C_{10}Ce_5A^{SQ}$ (impregnação sequencial), o catalisador impregnado apresentou atividade ligeiramente maior do que o catalisador coprecipitados sobre o suporte. Isto pode ter sido acarretado por alguns fatores, como: i) pelo maior percentual da fase magnetita no catalisador $F_{15}C_{10}Ce_5A^{SQ}$ reduzido e ausência da fase wüstita no catalisador reduzido a $600^\circ C$ (Tabela 13). O maior percentual de magnetita pode ter sido em virtude da incorporação da céria que funcionou com estabilizador da fase; ii) aumento das vacâncias de oxigênio no catalisador $F_{15}C_{10}Ce_5A^{SQ}$ gerado pela incorporação do Ce ao suporte de alumina nos catalisadores impregnados; iii) pela maior dispersão dos óxidos sobre o suporte no catalisador $F_{15}C_{10}Ce_5A^{SQ}$ em relação ao $F_{15}C_{10}A^{CP}$, conforme observado no mapeamento EDS das Figuras 47 e 48.

O estudo dos fatores segregados (método de preparação e incorporação do Ce ao catalisador) será discutido adiante para melhor elucidação dos fatores que acarretaram o melhor desempenho dos catalisadores.

7.4 ANÁLISE TÉRMICA DOS CATALISADORES PÓS-TESTE

A análise termogravimétrica dos catalisadores preparados por coprecipitação sobre o suporte e impregnação após o teste de 8 horas foram realizadas, conforme Figura 61. Observa-se, entre a região de 150°C e 420°C, um evento exotérmico com ganho de massa de aproximadamente 2% nos catalisadores, isto sugere a oxidação das fases de óxidos de ferro. Entre 420 e 600°C, observa-se nos catalisadores $F_{15}A^{CP}$ e $F_{15}C_5A^{CP}$ (Figura 61(A) e 61(B)) um evento exotérmico com perda de massa, este evento pode indicar à remoção de material carbonáceo retido na superfície do catalisador, que provavelmente foram formados através da reação de Boudouard. No entanto, este evento não foi evidenciado no catalisador $F_{15}C_{10}A^{CP}$, isto sugere uma inexpressiva formação de coque. As análises termogravimétricas pós-teste dos suportes encontram-se no **APÊNDICE F**.

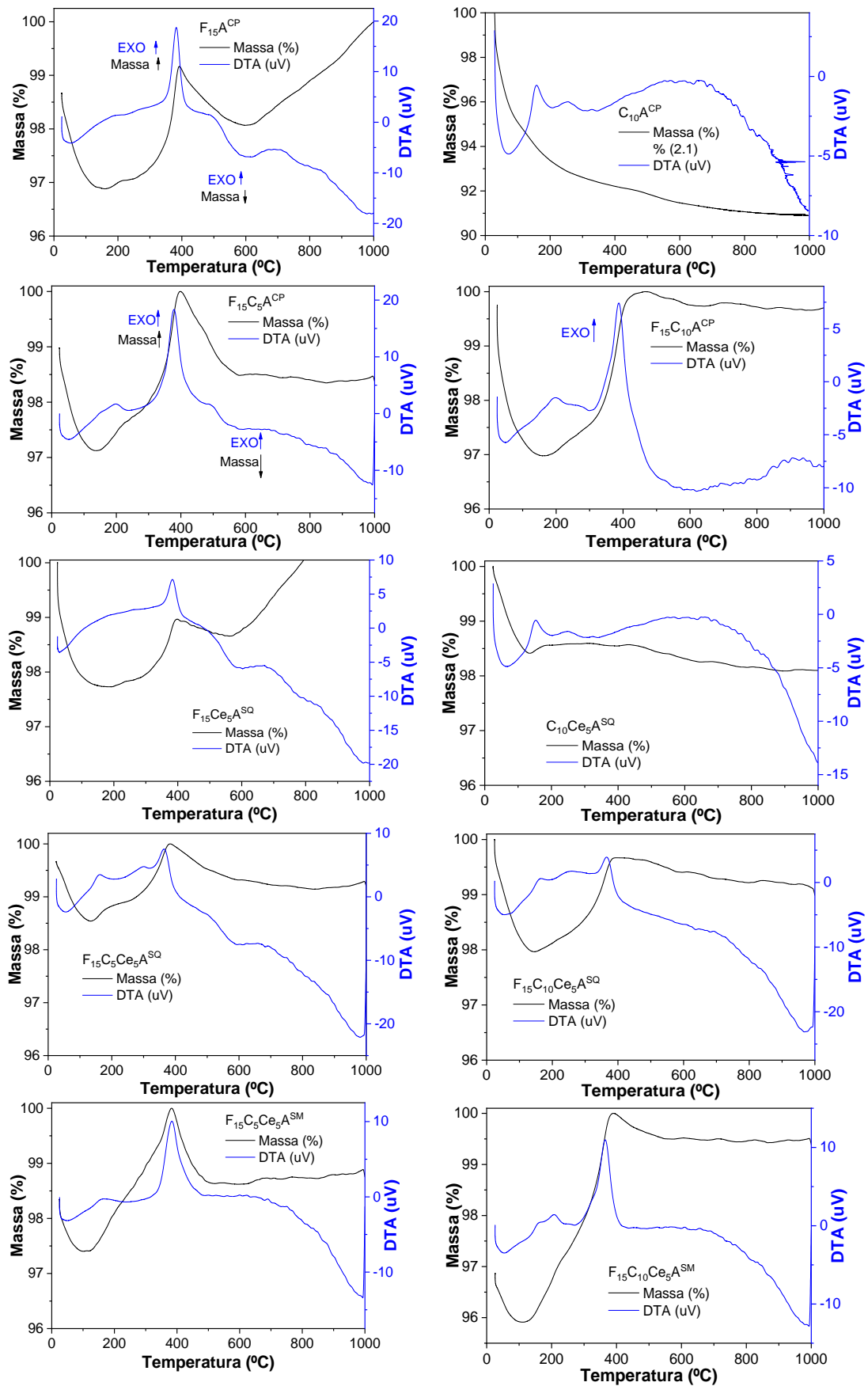


Figura 61. Análise termogravimétrica pós-teste de RWGS dos catalisadores preparados por coprecipitação e impregnação

7.5 INFLUÊNCIA DO MÉTODO DE PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES

Com intuito de uma melhor elucidação da influência do método de preparação dos catalisadores (coprecipitação sobre o suporte *versus* impregnação) na atividade da reação de RWGS, foi preparado um novo catalisador por impregnação sequencial da alumina pura, sem céria, de composição $15\%Fe_2O_3-10\%CuO/Al_2O_3$ e nomenclatura $F_{15}C_{10}A^{SQ}$. Este catalisador foi comparado com o catalisador preparado por coprecipitação sobre a alumina, $F_{15}C_{10}A^{CP}$, com a mesma composição. A Figura 62 apresenta a comparação do desempenho dos catalisadores $F_{15}C_{10}A^{CP}$ e $F_{15}C_{10}A^{SQ}$ na reação de RWGS.

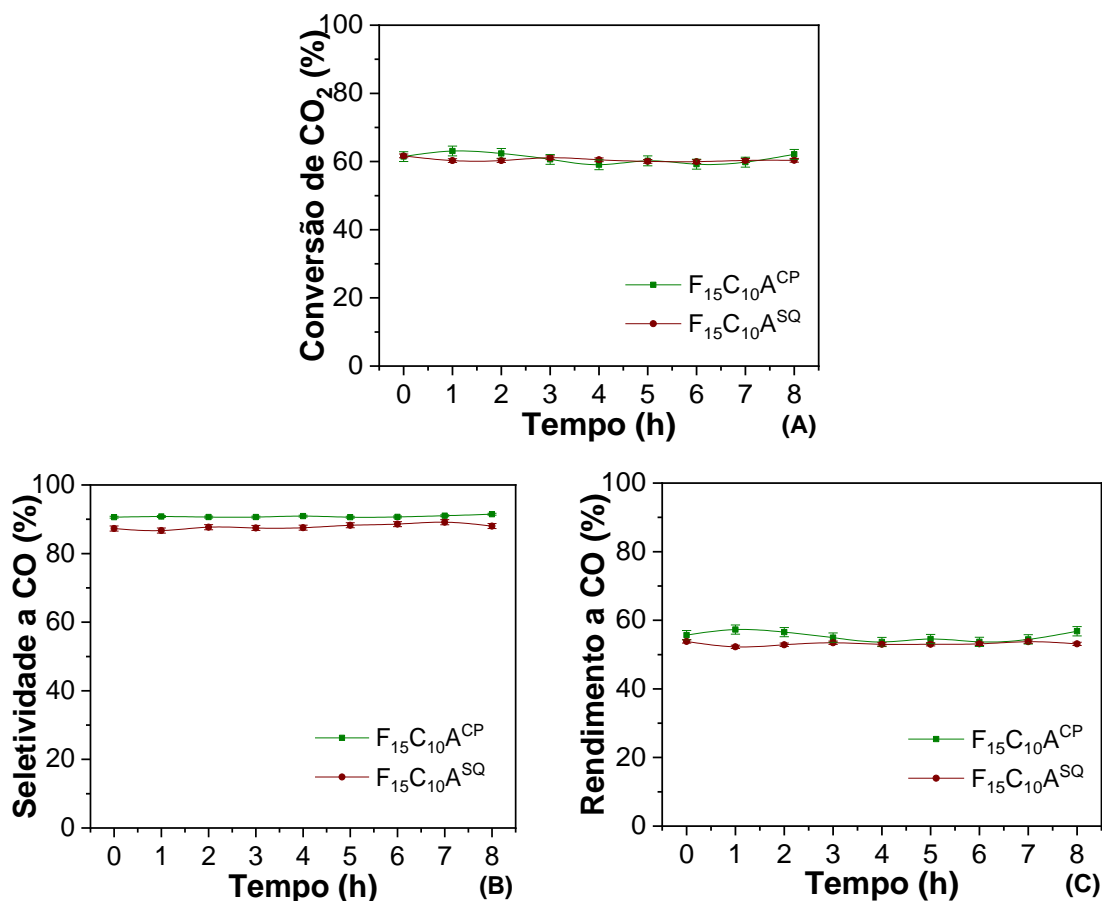


Figura 62. Avaliação da influência do método de preparação dos catalisadores. (A) Conversão de CO_2 , (B) Seletividade a CO, (C) Rendimento a CO. (Temperatura de ativação = $600^\circ C$, temperatura de reação = $600^\circ C$; $H_2/CO_2=6:1$; $F=50\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$; $GHSV=13805\text{ h}^{-1}$; $W(\text{cat})=0,2\text{ g}$).

Observa-se uma conversão de CO₂ em torno de 60% para os catalisadores F₁₅C₁₀A^{CP} e F₁₅C₁₀A^{SQ}, ou seja, não houve variação em termos de conversão de CO₂. Com relação ao rendimento a CO o mesmo comportamento foi observado, os catalisadores apresentaram praticamente os mesmos valores de rendimento. Desse modo, apesar das diferenças nos métodos de preparação dos catalisadores acarretar mudanças nas características dos catalisadores, estas não foram suficientes para provocar mudanças na atividade dos catalisadores na reação de RWGS. Assim, é razoável sugerir que os dois métodos de preparação empregados na tese são alternativas eficientes para o preparo de catalisadores ativos na reação de RWGS.

7.6 INFLUÊNCIA DA INSERÇÃO DO Ce NO CATALISADOR

A Figura 63 apresenta a comparação do desempenho dos catalisadores F₁₅C₁₀A^{SQ} e F₁₅C₁₀Ce₅A^{SQ}, preparados por impregnação sequencial, na reação de RWGS para elucidação do efeito da céria nos catalisadores.

Observa-se na Figura 63(C) que a inserção do Ce ao catalisador acarretou em aumento de rendimento de CO em aproximadamente 7%. A presença de CeO₂ nos catalisadores é bem conhecida pela capacidade de formar vacâncias de oxigênio e conseqüentemente favorecer à maior atividade do catalisador (YANG *et al.*, 2018; JANGAM *et al.*, 2019; LU *et al.*, 2019; YANG *et al.*, 2020). Esse efeito do aumento das vacâncias de oxigênio pode ser um dos fatores responsáveis pela maior atividade do catalisador F₁₅C₁₀Ce₅A^{SQ} em relação a F₁₅C₁₀A^{SQ}.

No entanto, o Ce apresenta o maior custo de aquisição dentre as espécies ativas utilizadas para preparação dos catalisadores (Fe, Cu e Al). Desse modo, o aumento de 7% em relação ao rendimento de CO, proporcionado pela incorporação do Ce, é relativamente baixo e não justifica o uso deste elemento na composição dos catalisadores no âmbito deste estudo.

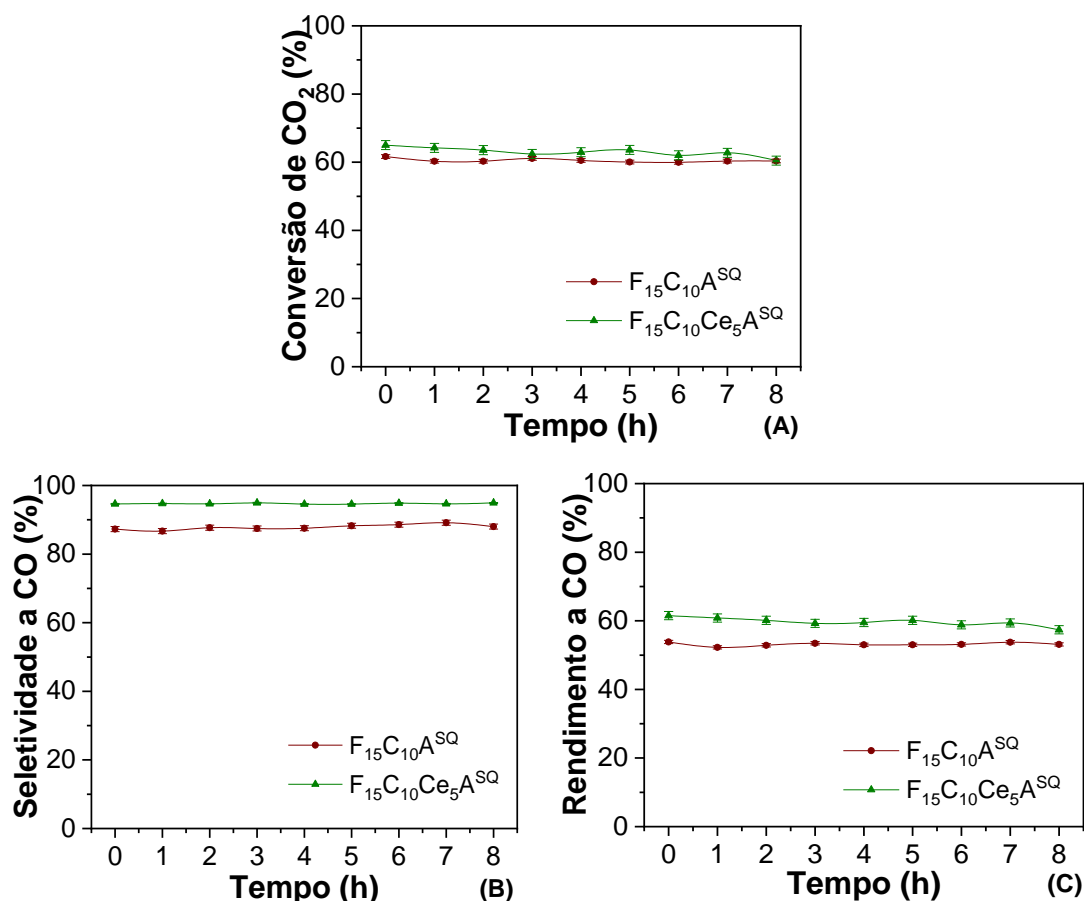


Figura 63. Avaliação da influência da inserção da céria nos catalisadores. (A) Conversão de CO_2 , (B) Seletividade a CO, (C) Rendimento a CO. (Temperatura de ativação=600°C, temperatura de reação=600°C; $H_2/CO_2=6:1$; $F=50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$; $GHSV=13805 \text{ h}^{-1}$; $W(\text{cat}) = 0,2 \text{ g}$).

7.7 TESTE DE ESTABILIDADE

Testes de estabilidade foram realizados para os catalisadores $F_{15}C_{10}A^{CP}$ e $F_{15}C_{10}Ce_5A^{SQ}$ que apresentaram os melhores desempenhos dos catalisadores preparados por coprecipitação sobre a alumina pura e impregnação sequencial sobre o suporte misto, céria/alumina, respectivamente. Esse teste foi realizado com o dobro do tempo (16 horas) dos testes de triagem (8 horas) e está apresentado na Figura 64.

A conversão média de CO_2 permaneceu aproximadamente constante em 61,62% e 60,71% durante o período de 16 horas, na presença dos catalisadores $F_{15}C_{10}A^{CP}$ e $F_{15}C_{10}Ce_5A^{SQ}$, respectivamente. Isto indica boa estabilidade para execuções mais longas. Em um contexto industrial, as tecnologias de conversão de CO_2 são empregadas em aplicações estacionárias que exigirão uma operação contínua da unidade de RWGS (PEREZ *et al.*, 2017). Desse modo, os

catalisadores da tese apresentaram boa estabilidade ao longo do tempo, que está de acordo com os requisitos necessários para um catalisador industrial.

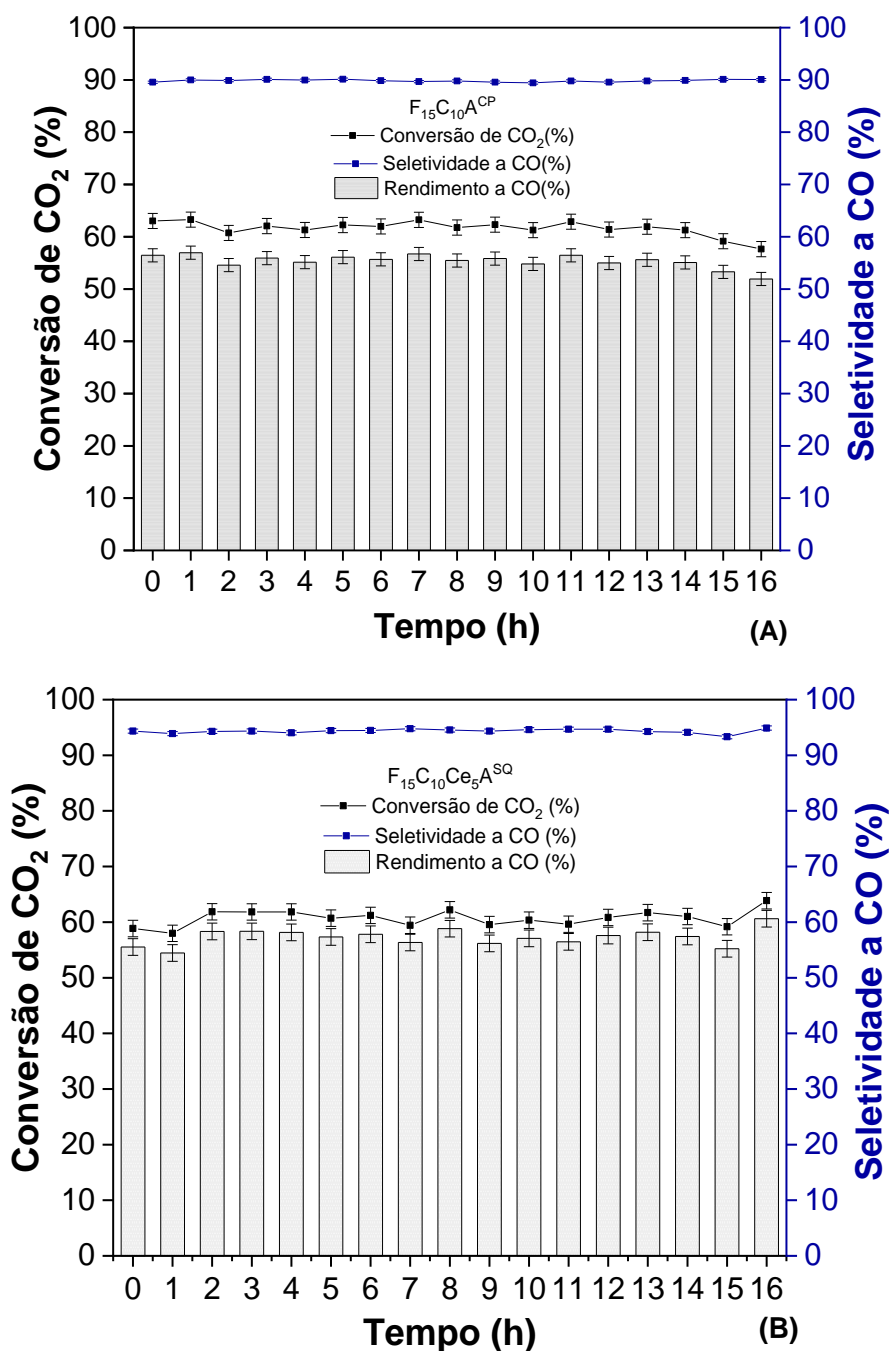


Figura 64. Teste de estabilidade para os catalisadores com melhor desempenho. (A) F₁₅C₁₀A^{CP} e (B) F₁₅C₁₀Ce₅A^{SQ} (Temperatura de ativação= 600 °C e temperatura de reação = 600 °C, H₂/CO₂=6:1, F= 50 mL.min⁻¹, GHSV=13805 h⁻¹, W(cat) = 0,2 g).

O catalisador preparado por coprecipitação sobre a alumina, F₁₅C₁₀A^{CP}, Figura 64(A), apresentou seletividade média próxima a 90% e rendimento de CO de 55,35%. Este resultado está em boa concordância com os experimentos de

triagem catalítica apresentados na Figura 59, com 8 horas de reação. No que tange o catalisador impregnado, $F_{15}C_{10}Ce_5A^{SQ}$, Figura 64(B), apresentou seletividade de CO próximas a 95% e rendimento de 57,28%. Estes resultados estão um pouco abaixo dos experimentos de triagem catalítica com 8 horas de reação apresentados na Figura 60. De modo geral os resultados sugerem uma adequação dos catalisadores para operação contínua permitindo alcançar um bom desempenho atividade/seletividade/estabilidade.

Análises adicionais do catalisador $F_{15}C_{10}A^{CP}$ após o teste de estabilidade foram realizadas para avaliar a formação de coque e possíveis mudanças estruturais do catalisador. A Figura 65(A) apresenta a análise termogravimétrica em meio oxidante do catalisador $F_{15}C_{10}A^{CP}$ após 16 horas de reação e a Figura 65(B) os difratogramas de raios X do catalisador reduzido a 600° C e após o teste de estabilidade.

Na Figura 65(A), entre 150°C e 420°C, nota-se um evento exotérmico com ganho de massa de aproximadamente 1,7%. Esse evento sugere a oxidação de fases, como a magnetita e a wüstita, observadas no DRX da amostra reduzida (Figura 65(B)). Em 420 °C, o catalisador apresenta um evento exotérmico com perda de massa de aproximadamente 2,16%. Isto pode ser atribuído à remoção de material carbonáceo retido na superfície, que provavelmente foram formados através da reação de Boudouard ($2CO \rightleftharpoons C + CO_2$). O catalisador $F_{15}C_{10}A^{CP}$ apresentou regiões de ganho e de perda de massa, todos eventos exotérmicos. Esse comportamento pode ser explicado pela combustão de materiais carbonáceos com diferentes estabilidades térmicas. A combustão desses materiais carbonáceos expõe materiais oxidáveis, como a magnetita, por exemplo, que gera as regiões de ganho de massa (MERKOURI *et al.* 2022).

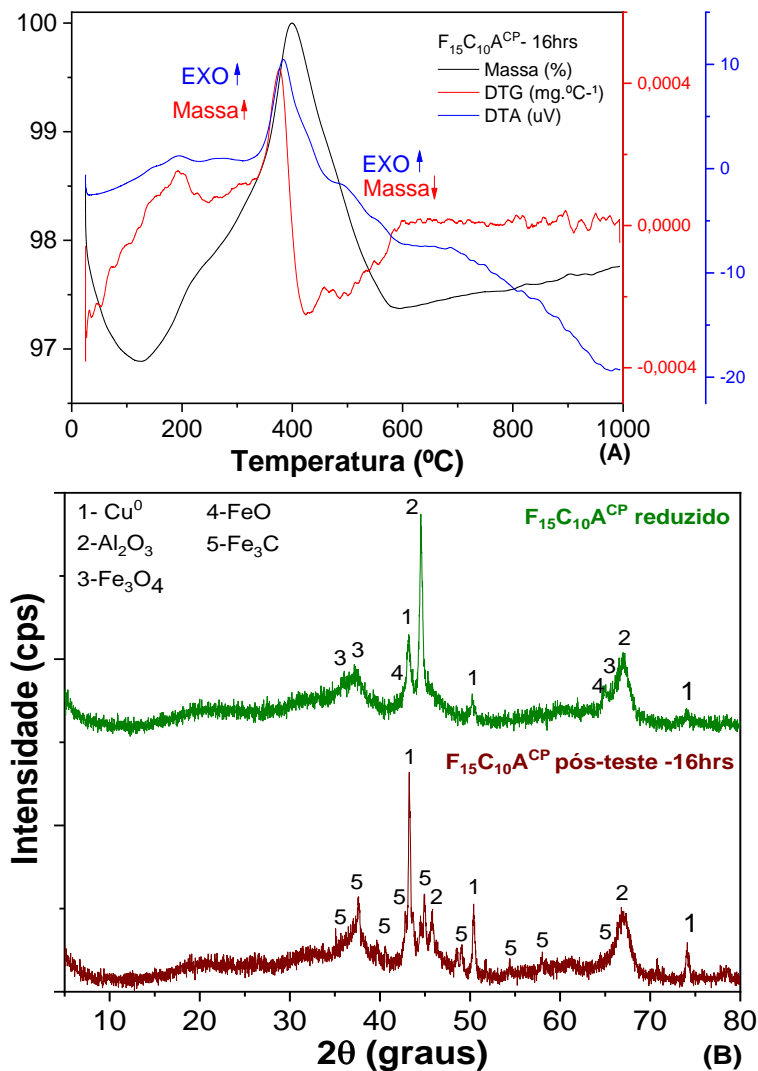
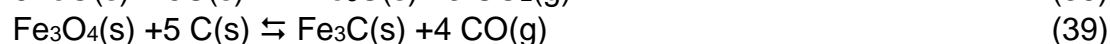
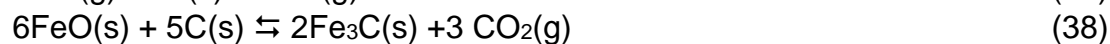


Figura 65. (A) Análise termogravimétrica em meio oxidante de $F_{15}C_{10}A^{CP}$ após 16 horas de reação ($m \approx 10$ mg; Fluxo de ar= $50 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$; Taxa de aquecimento= $10^\circ \text{C} \cdot \text{min}^{-1}$), (B) Difratogramas de raios X de $F_{15}C_{10}A^{CP}$ reduzido a 600°C , após 16 horas de reação

Através da Figura 65(B), observa-se uma mudança das fases do catalisador reduzido a 600°C e após o teste de estabilidade de 16 horas. Percebe-se que, após o teste de longa duração, os picos de Cu^0 estão mais pronunciados do que após a etapa de redução, isto sugere que pode estar havendo uma maior sinterização de Cu. Sugere-se que as fases de óxidos de ferro, magnetita e wüstita, evidenciadas no DRX do catalisador reduzido a 600°C reagiram com o material carbonáceo (formado na reação de Boudouard) e produziram o carbeto de ferro (Fe_3C), conforme Equações 37, 38 e 39. O carbeto de ferro foi a fase mais evidenciada no DRX do catalisador $F_{15}C_{10}A^{CP}$ após 16 horas de reação, conforme observado na Figura 65(B).



Apesar da alta estabilidade do catalisador e da baixa formação de coque (2,16%), deve-se buscar a minimização da reação secundária de Boudouard, que por sua vez, favorece a formação de carbono na superfície do catalisador. O excesso de carbono na superfície pode levar à produção de camadas de carbono que causariam a desativação dos catalisadores. No caso do catalisador $\text{F}_{15}\text{C}_{10}\text{A}^{\text{CP}}$, a formação de carbono foi evidenciada pela presença da fase carbeto de ferro na análise de DRX pós-teste de longa duração. A formação de carbeto de ferro não é desejável na reação de RWGS pois aumenta a seletividade a aromáticos (CHEN *et al.*, 2024) e reduz a seletividade a CO.

No tocante ao catalisador impregnado $\text{F}_{15}\text{C}_{10}\text{Ce}_5\text{A}^{\text{SQ}}$, a Figura 66(A) apresenta a análise termogravimétrica em meio oxidante após 16 horas de reação e a Figura 66(B) os difratogramas do catalisador reduzido a 600° C e após o teste de estabilidade.

Na Figura 66(A), entre 150°C e 420°C, nota-se um evento exotérmico com ganho de massa. Esse evento sugere a oxidação da fase magnetita, observadas no DRX da amostra reduzida (Figura 66(B)). Em 420 °C, o catalisador apresenta um evento com perda de massa de aproximadamente 1%, que pode indicar a remoção de material carbonáceo retido na superfície, formado através da reação de Boudouard.

Através da Figura 66(B) observa-se a mudança de fases do catalisador após a redução a 600°C e após o teste de estabilidade de 16 horas. Percebe que, após o teste de longa duração, ocorre o aparecimento de picos de Cu metálico segregado com intensidade considerável. Sugere-se que fase pode estar associada à sinterização do Cu disperso na superfície do material. Assim como ocorreu no teste de estabilidade do catalisador coprecipitado sobre o suporte de alumina $\text{F}_{15}\text{C}_{10}\text{A}^{\text{CP}}$. No entanto, diferente do catalisador coprecipitado $\text{F}_{15}\text{C}_{10}\text{A}^{\text{CP}}$, observa-se a permanência das fases óxidas segregadas de Fe_3O_4 e CeO_2 e a não formação da fase carbeto de ferro após as 16 horas de reação. Esta observação sugere que a céria pode ter atuado como estabilizador da fase ativa, magnetita.

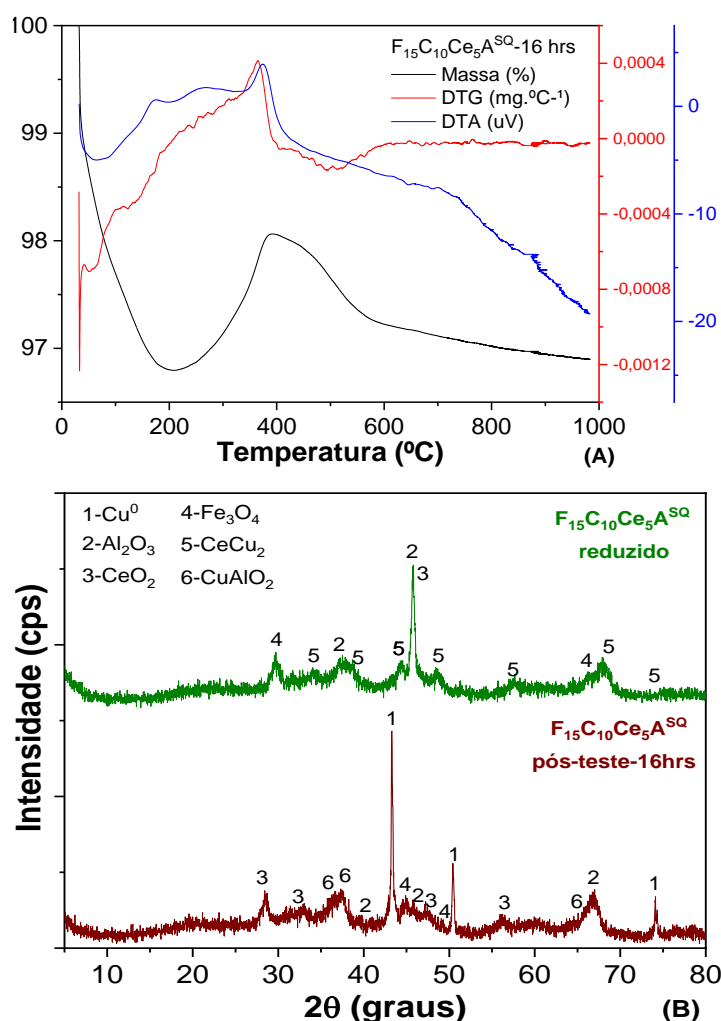


Figura 66. (A) Análise termogravimétrica em meio oxidante de $F_{15}C_{10}Ce_5A^{SQ}$ após 16 horas de reação ($m \approx 10\text{mg}$; Fluxo de ar= $50\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$; Taxa de aquecimento= $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$), (B) Difratogramas de $F_{15}C_{10}Ce_5A^{SQ}$ reduzido a 600°C e após 16 horas de reação

7.8 CONCLUSÕES PARCIAIS

Os catalisadores à base de Fe, Cu, Ce e Al foram ativos, seletivos e estáveis na reação de RWGS, com elevado rendimento a CO (entre 40 a 60%), ao longo de testes de 8 e 16 horas de reação. O aumento no teor de cobre dos catalisadores aumentou a seletividade a CO, atingindo aproximadamente 100% nos catalisadores com 10% de cobre.

A inserção da céria não acarretou em aumento significativo na atividade dos catalisadores, porém contribuiu para a estabilidade da fase magnetita (fase ativa da reação de RWGS), maior dispersão do cobre metálico após redução do catalisador e menor formação de coque através da reação de Boudouard. No âmbito da tese, o uso do Ce na composição dos catalisadores não se justifica,

no entanto, em processos contínuos de escala industrial seu uso pode ser importante para redução do coque e estabilização da fase ativa.

Apesar das diferenças nos métodos de preparação dos catalisadores favorecer a formação de espécies de naturezas distintas, diferentes interações entre as fases ativas e os suportes e conseqüentemente mudanças nas propriedades dos catalisadores, estas diferenças não influenciaram significativamente na atividade dos catalisadores. Desse modo, os dois métodos de preparação empregados na tese foram eficientes e são alternativas para o preparo de catalisadores ativos na reação de RWGS.

O catalisador $F_{15}C_{10}A^{CP}$ apresentou o melhor desempenho do grupo dos catalisadores preparados por coprecipitação sobre o suporte, em virtude do maior percentual de cobre no catalisador. Enquanto que o catalisador $F_{15}C_{10}Ce_5A^{SQ}$ apresentou o melhor desempenho dentre os catalisadores preparados pelos dois métodos, impregnação e coprecipitação sobre o suporte. Isto foi atribuído principalmente a ausência da fase wüstita e ferro metálico no catalisador reduzido, ao elevado percentual da fase magnetita (considerada fase ativa para *shift* reverso) após redução do catalisador e menor formação de coque pela reação de Boudouard.

8 RESULTADOS E DISCUSSÃO – PARTE 3: ESTUDO DA REAÇÃO DE RWGS POR DRIFTS *IN SITU*

Inicialmente foram realizados testes exploratórios para obtenção das melhores condições de drifts *in situ*. Os testes foram feitos em diferentes temperaturas de ativação e reação, visando a melhor resolução dos espectros e redução da temperatura de trabalho para conservação da câmara de reação do equipamento. Estes testes foram realizados de acordo a metodologia ilustrada na Figura 27 (Tópico 5.4).

Observou-se que o aumento das temperaturas de ativação e reação acarretou numa redução da resolução dos espectros. A melhor resolução das bandas de infravermelho foi verificada no teste com temperatura de ativação e reação em 400°C. Desse modo, em vista a obter mais informações a respeito do mecanismo da reação e manter a conservação do equipamento com o uso de temperaturas mais brandas, foi determinado as temperaturas de ativação e reação em 400°C para os demais testes de drifts *in situ*. Os espectros dos testes exploratórios dos drifts *in situ*, bem como, a identificação das respectivas bandas de IR e uma explicação mais detalhada da escolha do melhor método empregado, encontra-se no **APÊNDICE G**.

8.1 TESTES DE DRIFTS *IN SITU* DA REAÇÃO DE RWGS: CATALISADORES PREPARADOS POR COPRECIPITAÇÃO SOBRE O SUPORTE

Os testes de drifts *in situ* para reação de RWGS foram realizados nos seguintes catalisadores coprecipitados sobre o suporte: $F_{15}A^{CP}$, $C_{10}A^{CP}$ e $F_{15}C_{10}A^{CP}$. Os catalisadores monometálicos foram estudados para elucidar de forma segregada a influência do Fe e do Cu no mecanismo da reação, e o catalisador bimetálico de Fe-Cu ($F_{15}C_{10}A^{CP}$) foi o principal objetivo do estudo do mecanismo por drifts *in situ*, visto que, este apresentou o melhor desempenho nos testes catalíticos do grupo.

8.1.1 Catalisador $F_{15}A^{CP}$

A Figura 67 apresenta a reação de RWGS em $F_{15}A^{CP}$ *in situ* por drifts em temperatura de ativação e reação de 400°C. As bandas com os números de onda

em 2337 e 2362 cm^{-1} podem ser atribuídas às vibrações de estiramento assimétrico de CO_2 molecular fisissorvido. Enquanto que, a banda em 2304 cm^{-1} é atribuída ao CO(g) (ÁLVAREZ-HERNÁNDEZ *et al.*,2023; XIAOJING *et al.*, 2023).

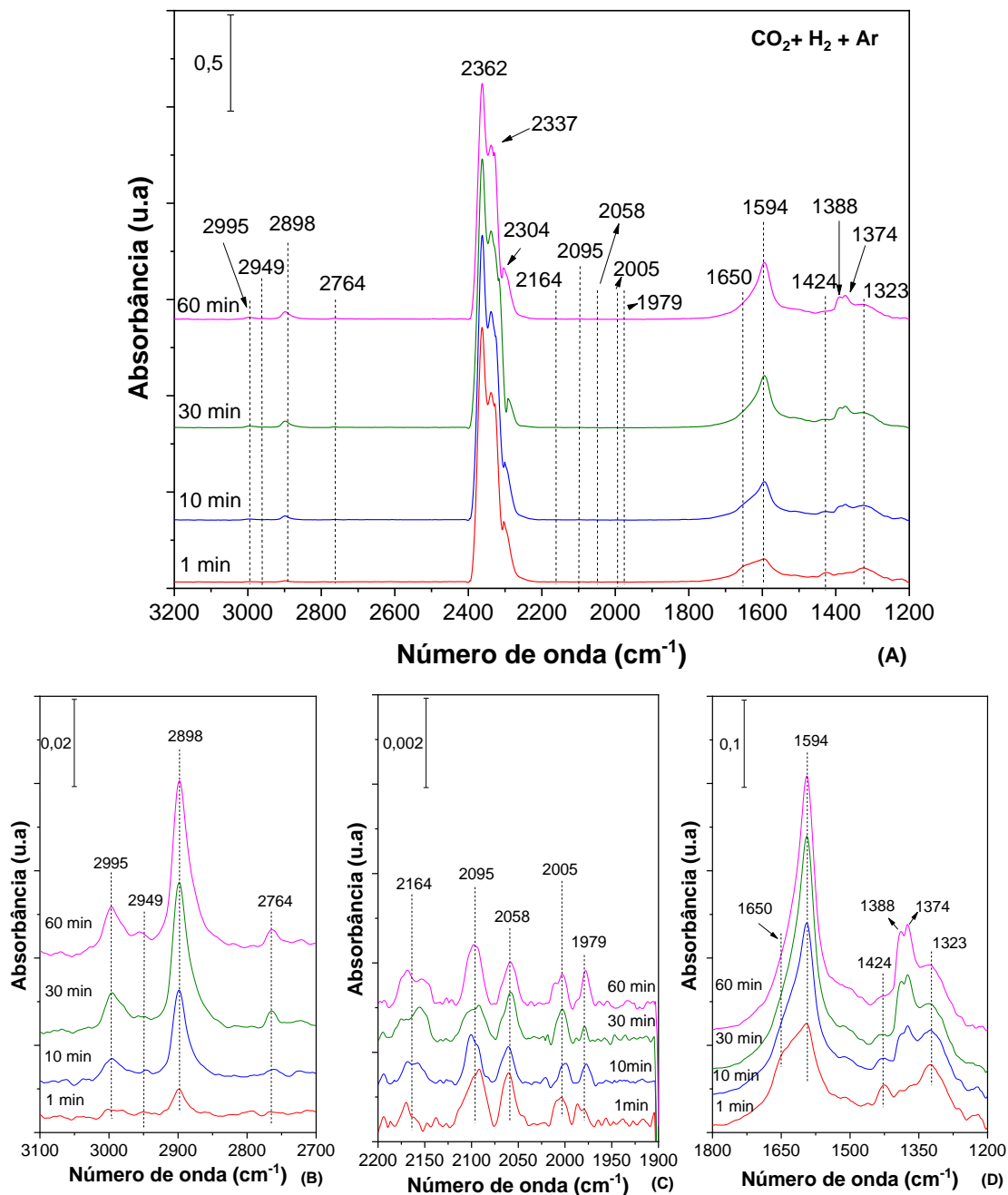


Figura 67. Reação de RWGS em $\text{F}_{15}\text{A}^{\text{CP}}$ *in situ* por Drifts (A) 3200 a 1200 cm^{-1} , (B) 3100 a 2700 cm^{-1} , (C) 2200 a 1900 cm^{-1} (D) 1800 a 1200 cm^{-1} (Temperatura de ativação = 400°C, Temperatura de reação=400°C)

A formação de espécies intermediárias de bicarbonato durante os primeiros minutos de reação são evidenciadas pelo aparecimento de duas bandas em 1650 e 1424 cm^{-1} e outra banda mal definida em 1323 cm^{-1} ,

conforme Figura 67 (D). Em catalisadores suportados com Al_2O_3 , os bicarbonatos são geralmente formados pela reação entre CO_2 e os grupos hidroxila superficiais do suporte (BOBADILLA *et al.*, 2018). Com o aumento do tempo de reação, nota-se que a intensidade das bandas de bicarbonato (1650 , 1424 , 1323 cm^{-1}) tornou-se mais fraca e outras bandas mais intensas em 1374 , 1388 e 1594 cm^{-1} foram se desenvolvendo simultaneamente. Estas bandas são típicas de espécies de formato adsorvidas, que nesse caso, podem ter sido formadas pela redução de espécies de bicarbonato na interface metal-suporte (GONZALEZ-CASTAÑO *et al.*, 2023; DANIELIS *et al.*, 2023).

O estudo realizado por Bobadilla *et al.* (2018) da reação de RWGS por drifts *in situ* evidenciou um comportamento similar ao do catalisador do presente trabalho ($\text{F}_{15}\text{A}^{\text{CP}}$) em um catalisador de nanopartículas de ouro suportado na alumina ($\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$), conforme Figura 16 (Tópico 3.3.4). Os autores verificaram que os grupos OH participavam ativamente da reação para formar espécies de bicarbonato através da reação com CO_2 . As espécies de bicarbonato formadas na interface $\text{Au}-\text{Al}_2\text{O}_3$ reagem com H atômico adsorvidos nas nanopartículas de Au para formar formato. Os formatos podiam se decompor diretamente em $\text{CO}(\text{g})$ e H_2O , chamados de “*fast formates*” ou ser transferidos para outros locais de superfície de Al_2O_3 e permanecer lá como espectadores, “*accumuleted formates*”, estes não estão envolvidos no ciclo catalítico.

Outro estudo realizado por Gonzalez-Castaño *et al.*, (2023) mostra a evolução temporal das intensidades das bandas dos intermediários mais relevantes durante a hidrogenação do CO_2 em função do tempo, para os catalisadores de Ni, NiFe e NiFeK. Os pesquisadores verificaram que a produção de bicarbonatos apresentou um máximo durante os dois primeiros minutos e posteriormente diminuiu, ao mesmo tempo que, a concentração de formatos aumentou com o tempo até atingir um valor de estado estacionário. Simultaneamente, notaram que as espécies adsorvidas de CO gasoso foram formadas rapidamente, atingindo o valor de estado estacionário após 2–3 min.

Os resultados apresentados pelos autores Bobadilla *et al.* (2018) e Gonzalez-Castaño *et al.*, (2023) corroboram com o comportamento das bandas de bicarbonato e formato verificado na Figura 67 (D) do catalisador $\text{F}_{15}\text{A}^{\text{CP}}$, portanto sugere-se que as moléculas de H_2 são dissociadas sobre as partículas

de Fe e os átomos de H* são derramados na interface metal-suporte onde os bicarbonatos são reduzidos a formatos. Os formatos podem ser decompor em CO(g) e H₂O(l).

De modo geral a rota da reação de RWGS via intermediários de formatos é amplamente difundida na literatura, sendo o mecanismo preferencial sugerido pela maioria dos autores. Os formatos são geralmente formados a partir dos bicarbonatos (BOBADILLA *et al.* 2018; GONZALEZ-CASTAÑO *et al.*, 2023; DANIELIS *et al.*, 2023) ou formados diretamente pela reação do CO₂ com o H atômico adsorvidos na superfície do metal (CHEN *et al.*, 2003; LU *et al.*, 2022).

As bandas de pequena intensidade localizadas na região de 2200 a 1900 cm⁻¹, Figura 67(C), correspondem a vibrações entre ligações de Fe e CO. Sendo que as bandas com número de onda em 2164, 2095, 2058, 2005 cm⁻¹ podem ser atribuídas ao CO adsorvido linearmente no Fe^{X+} localizados em ambiente distinto. As bandas em torno de 2050 cm⁻¹ podem ser atribuídas ao CO adsorvido linearmente no Fe(111), assim como as bandas em 2005 cm⁻¹ podem estar relacionadas à adsorção de CO no Fe(110). No que tange a banda em 1979 cm⁻¹, esta pode ser atribuída a espécies adsorvidas de CO em ponte (CHEN *et al.*, 2024; LINO *et al.*, 2023).

Observa-se na região entre 3100 a 2700 cm⁻¹, Figura 67(B), a presença de 4 bandas no espectro: 2995, 2949, 2898, 2764 cm⁻¹. As bandas em 2898 cm⁻¹ verificadas com o aumento do tempo de reação, em 10, 30 e 60 minutos, são referentes à vibração do estiramento C-H de grupos metil, isto sugere a possibilidade de crescimento de cadeia de hidrocarbonetos. É bem conhecido que o Fe é um excelente metal ativo para converter misturas gasosas de CO₂ e CO/CO₂ em hidrocarbonetos em temperaturas abaixo de 500°C (WANG *et al.*, 2016). Esta banda pode ser atribuída principalmente ao CH₄ e outros hidrocarbonetos que podem ter sido formados, como verificado nos testes catalíticos da Figura 55 (Tópico 7.1.1) em temperatura abaixo de 500°C.

As bandas em 2995 e 2949 cm⁻¹ podem ser atribuídas à vibração do estiramento C-H do CH₄(g). No que diz respeito à formação de metano em fase gasosa, pode-se notar um aumento progressivo da intensidade das bandas com o tempo. A partir destas tendências, pode-se deduzir que os bicarbonatos são transformados em formatos que subsequentemente são reduzidos a espécies carbonílicas, enquanto a formação de metano em fase gasosa prossegue

através da redução de espécies de CO adsorvidas. Com relação à banda em 2764 cm^{-1} , esta pode ser atribuída à combinação de flexão C – H e alongamento OCO assimétrico de formatos (GOMEZ *et al.*, 2023)

A Tabela 15 resume as bandas identificadas no espectro da Figura 67 e suas respectivas sugestões de atribuições.

Tabela 15. Atribuições das bandas de IR dos espectros de drifts *in situ* do catalisador $F_{15}A^{CP}$ na reação de RWGS

Bandas de IR (cm^{-1})	Atribuições das bandas
2995, 2949	Vibração do estiramento C–H do $\text{CH}_4(\text{g})$.
2898	Vibração do estiramento C–H de grupos metil
2764	Combinação de flexão C–H e alongamento OCO assimétrico de formatos
2337, 2362	Vibrações de estiramento assimétrico de CO_2 molecular fisissorvido
2304	$\text{CO}(\text{g})$
2164, 2095, 2058, 2005	CO adsorvido linearmente no Fe^{X+} em ambiente distinto
1979	Espécies adsorvidas de CO em ponte
1650, 1424, 1323	Bicarbonatos (HCO_3^-)
1374, 1388, 1594	Formatos (HCOO^-)

Mecanismo sugerido para o catalisador $F_{15}A^{CP}$ na reação de RWGS

A partir do estudo dos espectros de drifts *in situ* sugere-se o mecanismo associativo via formatos como rota da reação de RWGS para o catalisador $F_{15}A^{CP}$. O $\text{CO}_2(\text{g})$ reage com as hidroxilas superficiais do suporte de Al_2O_3 formando espécies de bicarbonato formados na interface Fe- Al_2O_3 , que por sua vez reagem com H atômico para formar formato. Os formatos podem se decompor diretamente em $\text{CO}(\text{g})$ e $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$. Assim como, os formatos podem ser reduzidos a espécies carbonílicas, que a depender da força da ligação (Fe-CO) pode haver dessorção do $\text{CO}(\text{g})$ caso a ligação Fe-CO seja fraca. Ou ainda pode haver formação de $\text{CH}_4(\text{g})$, através da dissociação do CO adsorvido seguido pela sua redução, caso a ligação Fe-CO seja forte.

8.1.2 Catalisador C₁₀A^{CP}

A Figura 68 apresenta a reação de RWGS em C₁₀A^{CP} *in situ* por drifts em temperatura de ativação e reação de 400°C. A partir dos resultados dos espectros pode-se concluir de forma isolada a influência do Cu no mecanismo da reação de RWGS.

Observa-se as bandas na região de 2700 a 2200 cm⁻¹ relativas as vibrações moleculares de CO₂ e CO evidenciadas anteriormente no catalisador de Fe-Al, sendo que as bandas em 2338 e 2362 cm⁻¹ são atribuídas ao CO₂(g) e as bandas em 2302 e 2251 cm⁻¹ ao CO(g). Com relação a formação de espécies intermediárias, observa-se a formação de bandas de bicarbonatos e formatos na região de 1800 a 1200 cm⁻¹, constatadas anteriormente no catalisador F₁₅A^{CP} na Figura 68(C). No entanto em comparação ao catalisador à base de Fe, percebe-se uma menor quantidade das bandas de bicarbonato, sendo verificada apenas a banda de baixa intensidade em 1436 cm⁻¹. As bandas de vibração referentes as espécies de formato se mantem constantes ao longo do tempo em 1595 e 1384 cm⁻¹. Isto difere do catalisador F₁₅A^{CP}, em que a intensidade das bandas de bicarbonato reduz ao longo do tempo, enquanto que a intensidade das bandas de formato aumenta simultaneamente.

Desse modo, em virtude da constância da intensidade das bandas de bicarbonato e formato no catalisador C₁₀A^{CP}, Figura 68(C), sugere-se que os formatos são formados pela hidrogenação do CO₂(g) adsorvido no Cu⁰, não via redução dos bicarbonatos, como sugerido no catalisador F₁₅A^{CP}. A formação de CO(g) +H₂O pode ocorrer via hidrogenação de bicarbonatos e/ou formatos, sendo que a rota de formato predomina em relação a de bicarbonatos, em virtude do maior número de bandas de formatos e maior intensidade, além da incidência predominante desta rota na literatura.

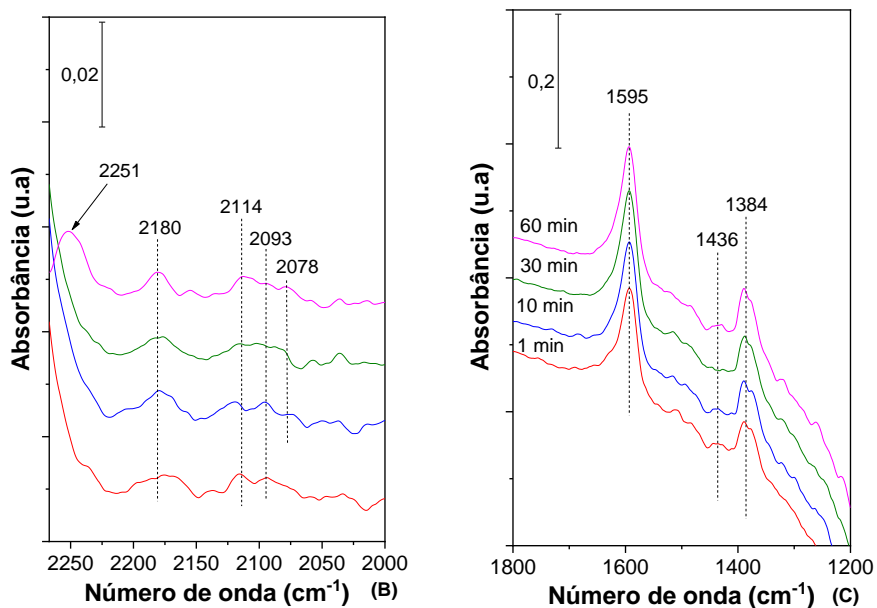
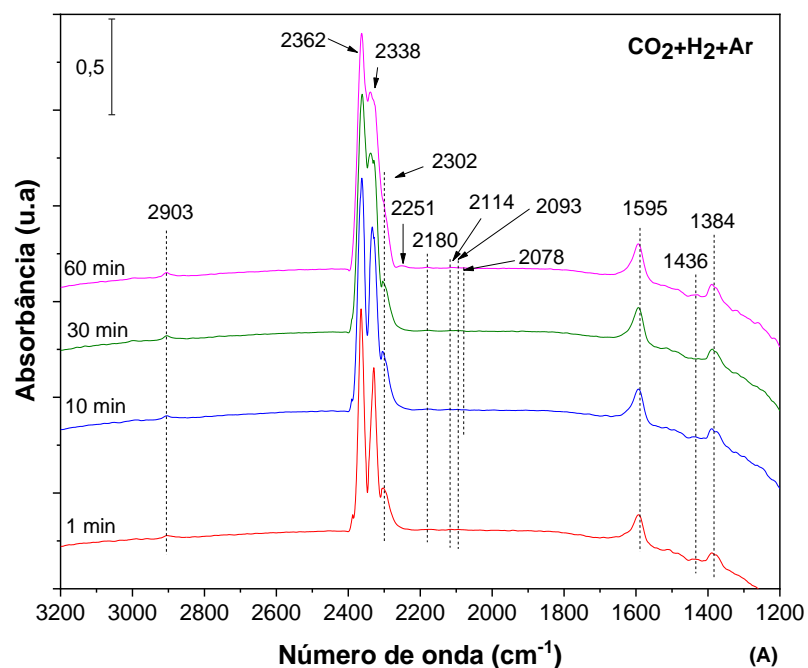


Figura 68. Reação de RWGS em $\text{C}_{10}\text{A}^{\text{CP}}$ *in situ* por Drifts (A) 3200 a 1200 cm^{-1} , (B) 2250 a 2000, (C) 1800 a 1200 cm^{-1} (Temperatura de ativação = 400°C, Temperatura de reação=400°C)

Na região entre 2250 a 2000 cm^{-1} , Figura 68(B), observa-se o aparecimento de bandas na zona de adsorção de CO em 2251, 2180, 2114, 2093 e 2078 cm^{-1} . O pico de adsorção de CO em 2093 cm^{-1} surge de moléculas de CO ligadas linearmente em locais de Cu com caráter metálico predominante. De acordo com a literatura, a principal contribuição em 2093 cm^{-1} é devida à adsorção de CO em sítios de Cu de partículas escalonadas, ou seja, planas

(110). O ombro em 2078 cm^{-1} representa o estiramento do CO adsorvido linearmente em quantidades significativas em outros tipos de superfícies metálicas de Cu, que se formam na presença de altas cargas de Cu (GOMEZ *et al.*, 2023; MARTIN *et al.*, 2016; NIELSEN *et al.*, 2021).

A banda em 2114 cm^{-1} pode ser atribuída aos modos de estiramento de CO em carbonilas do tipo $\text{Cu}^+\text{-CO}$. Tal banda foi observada por outros autores que estudaram a adsorção de CO em catalisadores de Cu/Zn/Al e o máximo foi relatado na região de $2143\text{-}2118\text{ cm}^{-1}$ (ÁLVAREZ-HERNANDEZ *et al.*, 2023). No que tange a banda em 2180 cm^{-1} , foi verificado por Gomez *et al.*, (2023) uma banda em 2174 cm^{-1} atribuída ao estiramento das espécies $\text{Cu}^+\text{-(CO)}_2$, típicas do comportamento de dicarbonilas. Isto indica uma alta estabilidade superficial de espécies carbonilas devido à formação de espécies de Cu^+ mais estáveis. Essas bandas $\text{Cu}^+\text{-CO}$ e $\text{Cu}^+\text{-(CO)}_2$ possuem relativa estabilidade e podem indicar uma via de reação envolvendo apenas a adsorção dissociativa de CO_2 em Cu seguida por dessorção de carbonila do metal para formar CO(g) . A rota de carbonila foi verificada por Goguet *et al.* (2004) em catalisadores de Pt/ CeO_2 como rota minoritária na reação de RWGS.

A banda em 2903 cm^{-1} está associada ao modo de vibracional de estiramento C-H das espécies de formato (GONZALEZ-CASTAÑO *et al.*, 2023). Como era esperado, não foram verificadas bandas de $\text{CH}_4\text{(g)}$, visto que o catalisador $\text{C}_{10}\text{A}^{\text{CP}}$ possui seletividade a CO de praticamente 100%, conforme resultados dos testes catalíticos da Figura 59 (Tópico 7.2).

A Tabela 16 resume as bandas identificadas no espectro da Figura 68 e suas respectivas sugestões de atribuições.

Tabela 16. Atribuições das bandas de IR dos espectros de drifts *in situ* do catalisador C₁₀A^{CP} na reação de RWGS

Bandas de IR (cm⁻¹)	Atribuições das bandas
2903	Ao modo de vibracional de estiramento C-H das espécies de formato
2338, 2362	Vibrações de estiramento assimétrico de CO ₂ molecular fisissorvido
2302, 2251	CO(g)
2093	Moléculas de CO ligadas linearmente em locais de Cu
2078	o estiramento do CO adsorvido linearmente em quantidades significativas em outros tipos de superfícies metálicas de Cu, que se formam na presença de altas cargas de Cu
2114	Modos de estiramento de CO em carbonilas do tipo Cu ⁺ -CO
2180	Modos de estiramento das espécies Cu ⁺ -(CO) ₂ , típicas do comportamento de dicarbonilas
1436	Bicarbonatos (HCO ₃ ⁻)
1595,1384	Formatos (HCOO ⁻)

Mecanismo sugerido para o catalisador C₁₀A^{CP} na reação de RWGS

A partir do estudo dos espectros de drifts *in situ* sugere-se que o mecanismo associativo via intermediários de bicarbonato, formato e carbonilas como possíveis rotas para a reação de RWGS no catalisador C₁₀A^{CP}. O H₂ dissocia-se no Cu⁰ para formar hidrogênio atômico, este associa-se com o CO₂ adsorvido ao Cu (CO₂-Cu) para formar os íons formato e/ou bicarbonatos, em sequência o CO é formado pela decomposição do formato e/ou bicarbonatos. Os bicarbonatos podem ser formados também pela reação do CO₂(g) com as hidroxilas superficiais do suporte de Al₂O₃. A estabilidade das espécies carbonílicas sugerem a formação de uma via concorrente a de formatos, em que o CO₂(g) adsorve diretamente no metal e posteriormente é reduzido para formação de Cu⁺-CO e/ou Cu⁺-(CO)₂ e em sequência ocorre a dessorção de carbonila do metal para formar CO(g). Em virtude da intensidade das bandas de formato, associado a maior incidência dessa rota nos catalisadores de RWGS de modo geral, ou seja, tanto no presente trabalho, como na literatura, sugere-se que a rota via formatos é prioritária em relação aos bicarbonatos e carbonilas. As rotas de bicarbonatos e carbonilas são vias concorrentes e minoritárias da reação.

8.1.3 Catalisador F₁₅C₁₀A^{CP}

Para finalizar o estudo de drifts *in situ* na reação de RWGS nos catalisadores coprecipitados sobre o suporte, o estudo foi realizado para o catalisador bimetálico F₁₅C₁₀A^{CP}, que obteve o melhor desempenho nos testes catalíticos do grupo, conforme Figura 69.

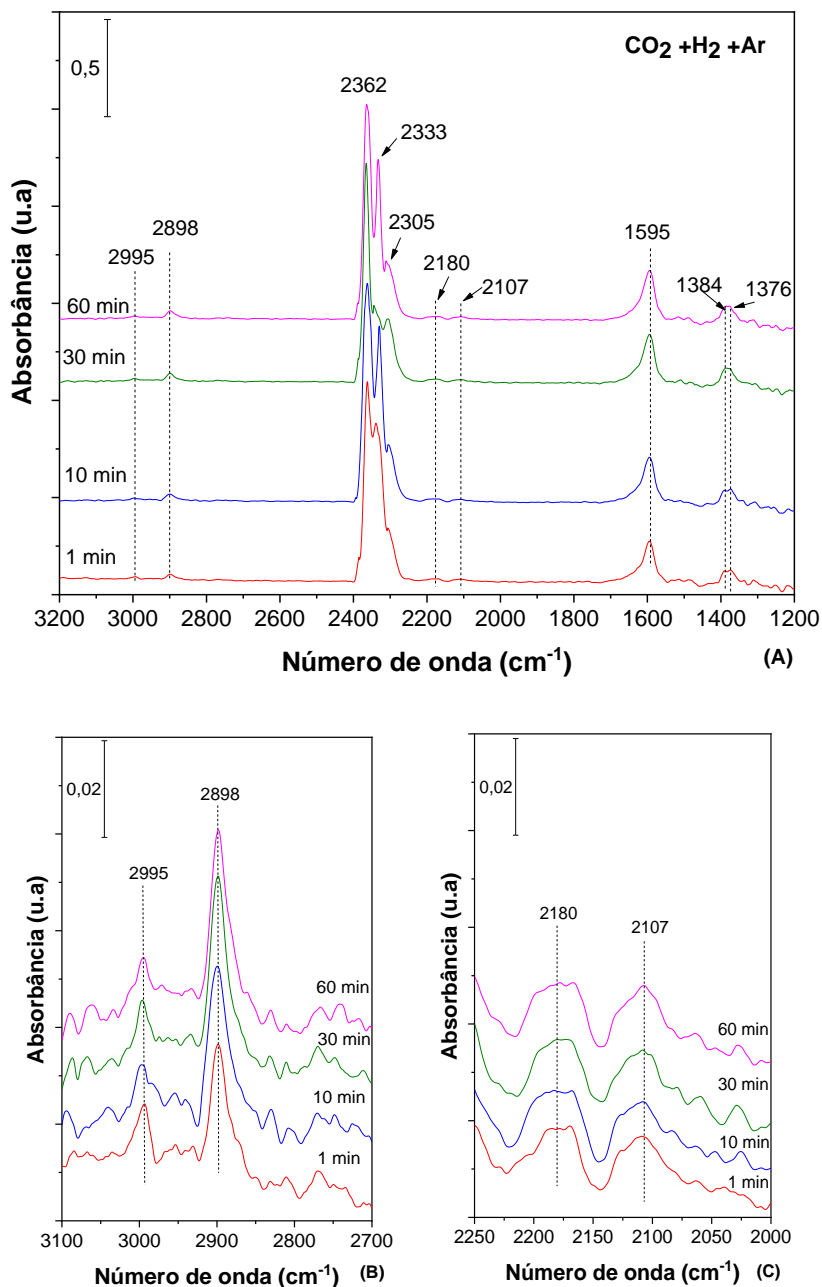


Figura 69. Reação de RWGS em F₁₅C₁₀A^{CP} *in situ* por Drifts (A) 3200 a 1200 cm⁻¹; (B) 3100 a 2700 (C) 2250 a 2000 cm⁻¹ (Temperatura de ativação = 400°C, Temperatura de reação=400°C)

Observa-se o aparecimento de bandas nas quatro regiões dos espectros da reação de RWGS já discutidas anteriormente nos catalisadores de ferro ($F_{15}A^{CP}$) e cobre ($C_{10}A^{CP}$): Na região entre 3100 a 2700 cm^{-1} em que prevalecem as vibrações do estiramento C-H; na região entre 2700 a 2200 cm^{-1} relativas as vibrações moleculares de CO_2 e CO; na região entre 2200 a 1800 cm^{-1} em que constam vibrações de -CO adsorvido ao metal, e por fim, na região entre 1800 a 1000 cm^{-1} em que são atribuídas as vibrações da maioria das espécies intermediárias.

As bandas entre 2700 a 2200 cm^{-1} são atribuídas às vibrações moleculares de CO_2 e CO, observadas nos espectros obtidos com catalisadores monometálicos. Sendo as bandas 2362 e 2333 cm^{-1} atribuída ao $CO_2(g)$ e a banda 2305 cm^{-1} ao $CO(g)$.

Na região entre 3100 a 2700 cm^{-1} verificam-se as bandas em 2995 e 2898 cm^{-1} observadas apenas no catalisador de ferro ($F_{15}A^{CP}$), não constatadas no catalisador de cobre ($C_{10}A^{CP}$). As bandas sugerem a formação de CH_4 gasoso (2995 cm^{-1}) ou a possibilidade de crescimento de cadeia de outros hidrocarbonetos (2898 cm^{-1}). Deste modo é razoável sugerir que como estas bandas só foram identificadas no catalisador $F_{15}A^{CP}$, a interação Fe-CO é mais forte do que a interação Cu-CO, isto favorece a dissociação da ligação do CO e reação com o H^* adsorvido no metal, para a formação de CH_4 na forma gasosa. É consolidado na literatura (BAHMANPOUR, SIGNORILE, KROCHER, 2021) a baixa seletividade do cobre para metanação na hidrogenação de CO_2 .

Em sequência, a região entre 2200 a 1800 cm^{-1} em que constam vibrações de -CO adsorvido ao metal, observa-se a presença de bandas de vibração atribuídas a espécies de carbonilas. A banda em 2180 cm^{-1} pode ser atribuída ao modo de estiramento de CO em dicarbonilas do tipo $Cu^+-(CO)_2$, como foi observado no catalisador $C_{10}A^{CP}$. Enquanto que, a banda em 2107 cm^{-1} sugere a possibilidade de um pequeno deslocamento da banda 2114 cm^{-1} , também identificada no catalisador $C_{10}A^{CP}$, atribuída ao modo de estiramento de CO em carbonilas do tipo Cu^+-CO (GOGUET *et al.*, 2004; ÁLVAREZ-HERNANDEZ *et al.*, 2023; GOMEZ *et al.*, 2023). Isto indica uma alta estabilidade superficial de espécies carbonilas e pode ser indicativo de uma via da reação de carbonilas para o catalisador $F_{15}C_{10}A^{CP}$ na reação de RWGS, esta rota já havia sido sugerida anteriormente como minoritária no catalisador $C_{10}A^{CP}$.

Por fim, na região entre 1800 a 1000 cm^{-1} , verifica-se apenas as bandas em 1595, 1384 e 1378 cm^{-1} , de intensidade constante ao longo do tempo já atribuídas anteriormente as espécies de formato. Estas espécies intermediárias foram observadas com bandas intensas nos espectros de drifts *in situ* dos 3 catalisadores coprecipitados sobre o suporte ($\text{F}_{15}\text{A}^{\text{CP}}$, $\text{C}_{10}\text{A}^{\text{CP}}$, $\text{F}_{15}\text{C}_{10}\text{A}^{\text{CP}}$) que foram estudados nesse trabalho. Desse modo a predominância das espécies de formato nos catalisadores do grupo sugere a existência da via de formatos como prioritária em relação a espécies de bicarbonatos e carbonilas identificadas nos catalisadores, sendo que essa rota é também a de maior incidência na literatura. Sugere-se a rota via carbonila como minoritária na reação de RWGS para o catalisador $\text{F}_{15}\text{C}_{10}\text{A}^{\text{CP}}$.

A Tabela 17 resume as bandas identificadas no espectro da Figura 69 e suas respectivas sugestões de atribuições.

Tabela 17. Atribuições das bandas de IR dos espectros de drifts *in situ* do catalisador $\text{F}_{15}\text{C}_{10}\text{A}^{\text{CP}}$ na reação de RWGS

Bandas de IR (cm^{-1})	Atribuições das bandas
2995	Vibração do estiramento C–H do $\text{CH}_4(\text{g})$.
2898	Vibração do estiramento C–H de grupos metil
2333, 2362	Vibrações de estiramento assimétrico de CO_2 molecular fisissorvido
2305	$\text{CO}(\text{g})$
2107	Modos de estiramento de CO em carbonilas do tipo $\text{Cu}^+ - \text{CO}$
2180	Modos de estiramento das espécies $\text{Cu}^+ - (\text{CO})_2$, típicas do comportamento de dicarbonilas
1595, 1384, 1378	Formatos (HCOO^-)

Mecanismo sugerido para o catalisador $\text{F}_{15}\text{C}_{10}\text{A}^{\text{CP}}$ na reação de RWGS

A partir do estudo dos espectros de drifts *in situ* sugere-se que o mecanismo associativo via intermediários de formato e carbonila são rotas para reação de RWGS do catalisador $\text{F}_{15}\text{C}_{10}\text{A}^{\text{CP}}$. O H_2 dissocia-se no Cu^0 para formar hidrogênio atômico, ao passo que o $\text{CO}_2(\text{g})$ adsorve nos sítios de Cu, Fe e/ou Fe-Cu. O H^* reage com o $\text{CO}_2\text{-Cu}$ ou $\text{CO}_2\text{-Fe}$ ou ainda nos sítios da interface Fe-Cu- CO_2 para formar o íon formato, em sequência o $\text{CO}(\text{g})$ é formado pela decomposição do formato. A estabilidade das espécies carbonílicas sugerem a formação de uma via concorrente a de formatos, em que o $\text{CO}_2(\text{g})$ adsorve

diretamente no metal e posteriormente é reduzido para formação de $\text{Cu}^+\text{-CO}$ e/ou $\text{Cu}^+\text{-(CO)}_2$ e em sequência ocorre a dessorção de carbonila do metal para formar CO(g) .

A formação de $\text{CH}_4(\text{g})$ ocorre nos sítios de Fe, os formatos adsorvidos nos sítios de Fe são reduzidos pelo H atômico adsorvido no Cu^0 e devido a energia de dessorção do CO nos sítios de Fe ser maior que a energia de dessorção do CO no Cu, este favorece a dissociação da ligação do CO para a formação de CH_4 na forma gasosa.

De modo geral sugere-se a rota via carbonila como minoritária na reação de RWGS para o catalisador $\text{F}_{15}\text{C}_{10}\text{A}^{\text{CP}}$, sendo a rota via formatos a predominante. A Figura 70 representa um modelo esquemático do mecanismo proposto para o catalisador $\text{F}_{15}\text{C}_{10}\text{A}^{\text{CP}}$ na reação de RWGS.

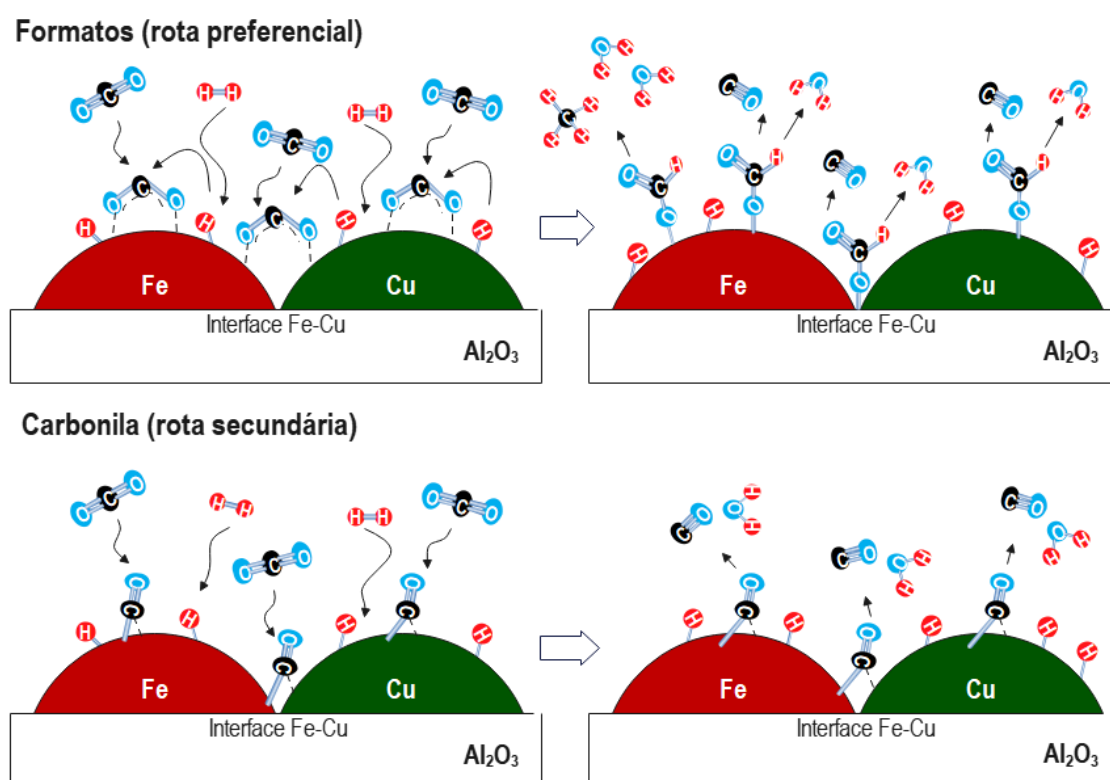


Figura 70. Modelo proposto para mecanismo da reação de RWGS no catalisador $\text{F}_{15}\text{C}_{10}\text{A}^{\text{CP}}$

Fonte: Autor, com influência das imagens dos mecanismos de reação propostos por BOBADILLA *et al* (2018) e CHEN *et al* (2003)

8.2 TESTES DE DRIFTS *IN SITU* DA REAÇÃO DE RWGS: CATALISADORES PREPARADOS POR IMPREGNAÇÃO

Os testes de drifts *in situ* para reação de RWGS foram realizados nos seguintes catalisadores impregnados: $F_{15}Ce_5A^{SQ}$, $C_{10}Ce_5A^{SQ}$ e $F_{15}C_{10}Ce_5A^{SQ}$. O intuito desse estudo foi verificar de forma objetiva se a incorporação do CeO_2 aos catalisadores impregnados interfere no mecanismo da reação de RWGS, para isso, os resultados foram comparados com os espectros dos catalisadores coprecipitados sobre o suporte.

8.2.1 Catalisador $F_{15}Ce_5A^{SQ}$

A Figura 71 apresenta a reação de RWGS em $F_{15}Ce_5A^{SQ}$ *in situ* por drifts. Pode-se observar na Figura 71 (D) algumas diferenças nas bandas de vibração em relação ao catalisador coprecipitado sobre o suporte ($F_{15}A^{CP}$), sem incorporação de Ce (Figura 67). Na região entre 3100 a 2700 cm^{-1} em que prevalecem as vibrações do estiramento C-H, percebe-se uma redução do número de bandas, isto pode ter sido ocasionado pela redução da formação de outros possíveis hidrocarbonetos formados em baixas temperaturas, prevalecendo apenas a banda em 2995 cm^{-1} atribuída ao $CH_4(g)$. Desse modo, sugere-se que a inserção do Ce torna a reação mais seletiva. A banda em 2904 cm^{-1} já havia sido observada no catalisador preparado por coprecipitação à base de Cu, $C_{10}A^{CP}$ (Figura 68), e está relacionada ao modo de vibracional de estiramento C-H das espécies de formato.

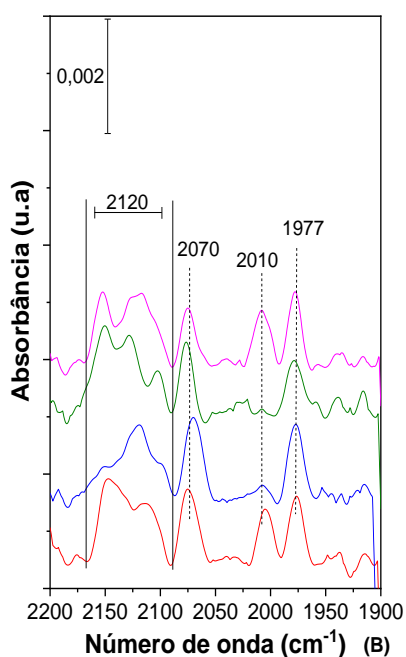
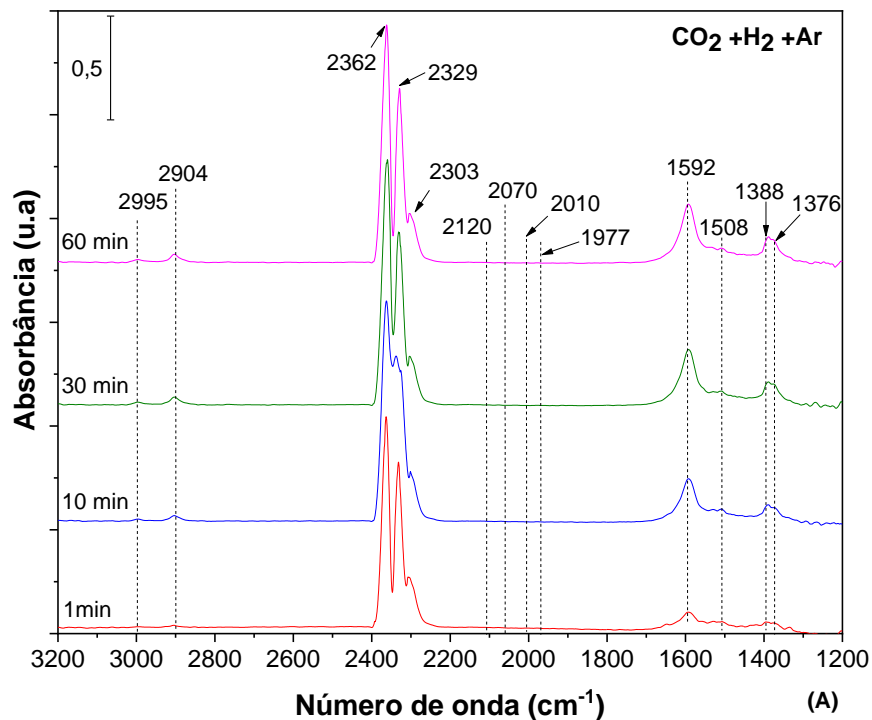


Figura 71. Reação de RWGS em $\text{F}_{15}\text{Ce}_5\text{A}^{\text{SQ}}$ *in situ* por Drifts (A) 3200 a 1200 cm^{-1} , (B) 2250 a 2000 cm^{-1} (Temperatura de ativação = 400°C, Temperatura de reação=400°C)

As espécies de formato verificadas nos catalisadores por coprecipitação sobre o suporte permanecem nos catalisadores impregnados contendo CeO_2 , em 1592, 1388 e 1376 cm^{-1} . Isto ratifica a via de formatos como rota constante na reação de RWGS em todos os catalisadores estudados até o presente

momento, e corrobora com a predominância dessa rota na literatura. Não foram encontradas bandas de vibração relacionadas às espécies de bicarbonato vistas nos catalisadores coprecipitados sobre o suporte, em contrapartida, ocorre o aparecimento de uma banda na região de 1508 cm^{-1} atribuída a vibrações de espécies de carbonatos monodentados ($m\text{-CO}_3^{2-}$) (CHEN *et al.*, 2024). Sugere-se que a adição da CeO_2 nos catalisadores interfere nos tipos de espécies intermediárias que são formadas na reação de RWGS, suprimindo o aparecimento de bicarbonatos e favorecendo a formação de carbonatos.

As vacâncias de oxigênio geradas pela inserção do CeO_2 nos catalisadores podem atuar diretamente nas rotas de reação, gerando espécies intermediárias distintas pela reoxidação direta das vacâncias de oxigênio da céria pelo $\text{CO}_2(\text{g})$. Isto foi estudado por Goguet *et al.* (2004) que identificaram sinais de três tipos de espécies carbonáceas (carbonato, formato e carbonila) em catalisadores de Pt/ CeO_2 . Para distinguir a rota prioritária os autores utilizaram uma combinação de técnicas de espectrometria de massa (MS) e drifts *in situ* durante experimentos de análise cinética transiente isotópica de estado estacionário (SSITKA), e a partir desses resultados, concluíram que o carbonato domina o intermediário de superfície na formação de CO em vez de formatos ou carbonilas ligadas a Pt. Segundo os autores, os carbonatos reagiram diretamente com as vacâncias de oxigênio da céria, da qual o $\text{CO}(\text{g})$ seria liberado diretamente. O principal papel do Pt neste caso seria gerar remotamente vacâncias de oxigênio (ativar o H_2 , por exemplo), que então migraria sobre a céria. Neste caso, a etapa determinante da taxa da reação de RWGS poderia ser a reação entre o carbonato da superfície e a vacância de oxigênio. Este estudo foi abordado com maior detalhamento na Figura 17 (Tópico 3.3.4).

Sendo assim, pautado nos resultados de Goguet *et al.* (2004) e na presença de carbonatos monodentados ($m\text{-CO}_3^{2-}$) e espécies de formato (HCOO^-) da Figura 71, no catalisador $\text{F}_{15}\text{Ce}_5\text{A}^{\text{SQ}}$, sugere-se que pode estar havendo duas vias de reação concorrentes. A associação dos espectros de drifts *in situ* com outras técnicas possibilitariam sugerir mais precisamente a rota prioritária. No entanto levando em consideração que a via de formatos vem sendo identificada em todos os catalisadores, tanto nos coprecipitados sobre o suporte quanto nos impregnados, e é a via mais comum na literatura, pode-se propor a via de formatos como prioritária.

Na região entre 2200 a 1800 cm^{-1} em que constam vibrações de -CO adsorvido ao metal, as bandas em 2120, 2070, 2010 cm^{-1} do catalisador $\text{F}_{15}\text{Ce}_5\text{A}^{\text{SQ}}$ podem ser atribuídas ao CO adsorvido linearmente no $\text{Fe}^{\text{X}+}$, no entanto percebe-se um pequeno deslocamento para menores números de onda em relação as mesmas bandas do catalisador coprecipitado sobre o suporte e sem Ce ($\text{F}_{15}\text{A}^{\text{CP}}$). A banda em número de onda 1977 cm^{-1} refere-se a espécies adsorvidas de CO em ponte. A Tabela 18 resume as bandas identificadas no espectro da Figura 71 e suas respectivas sugestões de atribuições.

Tabela 18. Atribuições das bandas de IR dos espectros de drifts *in situ* do catalisador $\text{F}_{15}\text{Ce}_5\text{A}^{\text{CP}}$ na reação de RWGS

Bandas de IR (cm^{-1})	Atribuições das bandas
2995	Vibração do estiramento C-H do $\text{CH}_4(\text{g})$.
2904	Ao modo de vibracional de estiramento C-H das espécies de formato
2329, 2362	Vibrações de estiramento assimétrico de CO_2 molecular fisissorvido
2303	$\text{CO}(\text{g})$
2120,2070,2010	CO adsorvido linearmente no $\text{Fe}^{\text{X}+}$ em ambiente distinto
1977	Espécies adsorvidas de CO em ponte
1376, 1388,1592	Formatos (HCOO^-)
1508	Carbonatos monodentados (m-CO_3^{-2})

Mecanismo sugerido para o catalisador $\text{F}_{15}\text{Ce}_5\text{A}^{\text{SQ}}$ na reação de RWGS

A partir do estudo dos espectros de drifts *in situ* sugere-se que o mecanismo associativo via intermediários de formato e carbonatos são rotas para reação de RWGS do catalisador $\text{F}_{15}\text{Ce}_5\text{A}^{\text{SQ}}$. Os formatos podem ser formados por duas vias: i) O H^* reage com o CO_2 adsorvido na interação $\text{CO}_2\text{-Fe}$ para formar o íon formato, em sequência o $\text{CO}(\text{g})$ é formado pela decomposição do formato; ii) o $\text{CO}_2(\text{g})$ reage diretamente com os sítios ativos gerados pelas as vacâncias de oxigênio do CeO_2 . O H atômico reage com o CO_2 adsorvido nas vacâncias para formar íon formato que é decomposto em $\text{CO}(\text{g})$.

Sugere-se que os carbonatos reagiram diretamente com as vacâncias de oxigênio da céria, da qual o $\text{CO}(\text{g})$ e $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ é liberado diretamente. Novamente

sugere-se que a via de formatos é prioritária na reação de RWGS para o catalisador $F_{15}Ce_5A^{SQ}$, sendo a via de carbonatos como minoritária.

8.2.2 Catalisador $C_{10}Ce_5A^{SQ}$

A Figura 72 apresenta a reação de RWGS em $C_{10}Ce_5A^{SQ}$ *in situ* por drifts. Observa-se uma redução acentuada do número de bandas de IR em relação aos espectros do catalisador de Cu coprecipitado sobre o suporte e sem Ce ($C_{10}A^{CP}$), Figura 68, principalmente na região entre 2200 a 1800 cm^{-1} em que constam vibrações de -CO adsorvido ao Cu. As bandas verificadas na região foram atribuídas aos modos de estiramento de CO em carbonilas e dicarbonilas do tipo Cu^+-CO e $Cu^+-(CO)_2$, em 2117 e 2188 cm^{-1} , respectivamente. Estas bandas haviam sido observadas no catalisador $C_{10}A^{CP}$, e sugere a via de carbonilas como uma possível rota minoritária da reação de RWGS para o catalisador $C_{10}Ce_5A^{SQ}$.

Além das carbonilas, foram observadas bandas referentes as espécies intermediárias de formatos em 1592, 1388 e 1376 cm^{-1} e carbonatos monodentados ($m-CO_3^{-2}$) em 1507 cm^{-1} . A banda em 2904 cm^{-1} foi atribuída ao modo de vibracional de estiramento C-H das espécies de formato. Esta mudança nos tipos de intermediários dos catalisadores impregnados em relação aos coprecipitados sobre o suporte já havia sido observada no catalisador de Fe ($F_{15}Ce_5A^{SQ}$) supracitado e foi atribuída as vacâncias de oxigênio geradas pela adição da CeO_2 aos catalisadores.

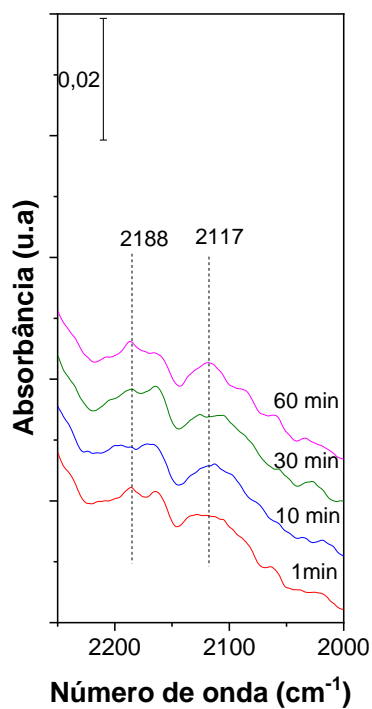
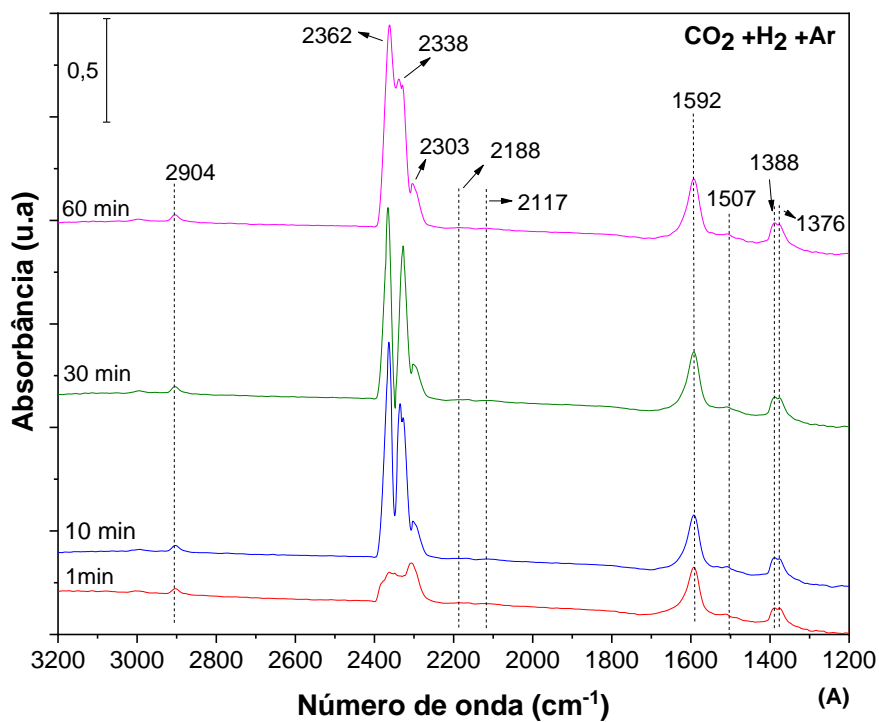


Figura 72. Reação de RWGS em $C_{10}Ce_5A^{SQ}$ *in situ* por Drifts (A) 3200 a 1200 cm^{-1} , (B) 2250 a 2000 cm^{-1} (Temperatura de ativação = 400°C , Temperatura de reação = 400°C)

A Tabela 19 resume as bandas identificadas no espectro da Figura 72 e suas respectivas sugestões de atribuições.

Tabela 19. Atribuições das bandas de IR dos espectros de drifts *in situ* do catalisador $C_{10}Ce_5A^{SQ}$ na reação de RWGS

Bandas de IR (cm⁻¹)	Atribuições das bandas
2904	Ao modo de vibracional de estiramento C-H das espécies de formato
2338, 2362	Vibrações de estiramento assimétrico de CO ₂ molecular fisissorvido
2303	CO(g)
2117	Modos de estiramento de CO em carbonilas do tipo Cu ⁺ -CO
2188	Modos de estiramento das espécies Cu ⁺ -(CO) ₂ , típicas do comportamento de dicarbonilas
1507	Carbonatos monodentados (m-CO ₃ ⁻²)
1592, 1388, 1376	Formatos (HCOO ⁻)

Mecanismo sugerido para o catalisador $C_{10}Ce_5A^{SQ}$ na reação de RWGS

A partir do estudo dos espectros de drifts *in situ* sugere-se que o mecanismo associativo via intermediários de formato, carbonatos e carbonilas são rotas para reação de RWGS do catalisador $C_{10}Ce_5A^{SQ}$. Os formatos podem ser formados por duas vias: i) O H₂ dissocia-se no Cu para formar hidrogênio atômico, ao passo que o CO₂(g) adsorve nos sítios de Cu. O H^{*} reage com o CO₂ da interação CO₂-Cu para formar o íon formato, em sequência o CO(g) é formado pela decomposição do formato; ii) o CO₂(g) reage diretamente com os sítios ativos gerados pelas as vacâncias de oxigênio do CeO₂. O H atômico adsorvido no Cu reage com o CO₂ adsorvido nas vacâncias para formar íon formato que é decomposto em CO(g).

Sugere-se que os carbonatos reagiram diretamente com as vacâncias de oxigênio da céria, da qual o CO(g) e H₂O(l) é liberado diretamente. O principal papel do Cu é ativar o H₂ que então migraria sobre o cério na forma atômica. A rota via carbonila pode ocorrer através da dessorção da carbonila da ligação Cu⁺-CO e/ou Cu⁺-(CO)₂. Novamente sugere-se que a via de formatos é prioritária na reação de RWGS para o catalisador $C_{10}Ce_5A^{SQ}$, sendo a via de carbonatos e carbonilas como minoritária.

8.2.3 Catalisador $F_{15}C_{10}Ce_5A^{SQ}$

A Figura 73 apresenta os espectros de drifts *in situ* na reação de RWGS para o catalisador de Fe–Cu ($F_{15}C_{10}Ce_5A^{SQ}$), preparado por impregnação, que obteve o melhor desempenho nos testes catalíticos do grupo. Ocorre uma redução significativa do número de bandas em relação ao catalisador coprecipitado sobre o suporte e sem Ce ($F_{15}C_{10}A^{CP}$), Figura 67. Isto sugere que a presença dos CeO_2 pode tornar a reação mais seletiva, com redução de possíveis rotas de reação.

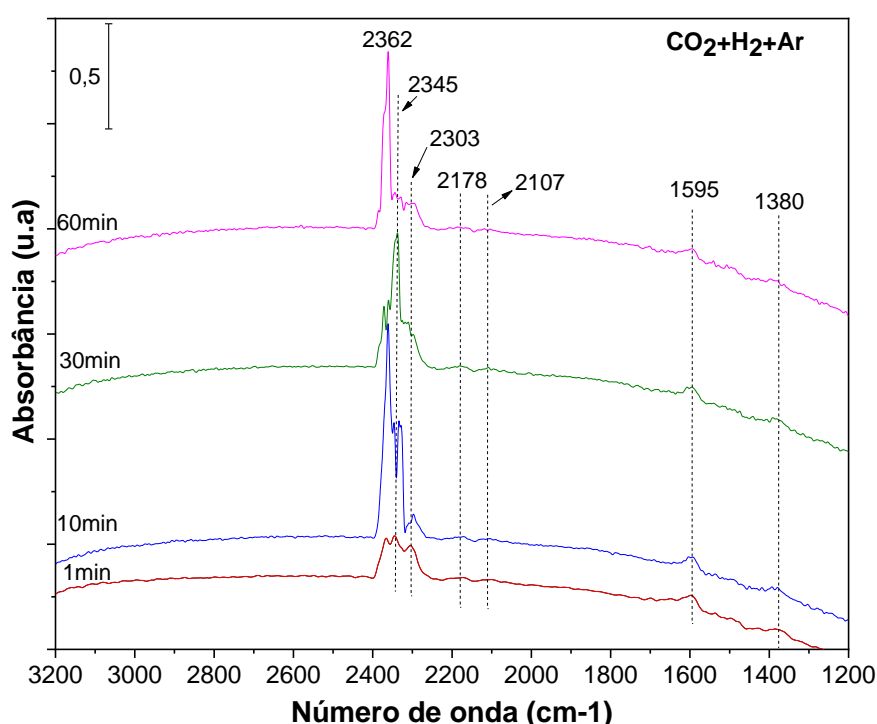


Figura 73. Reação de RWGS em $F_{15}C_{10}Ce_5A^{SQ}$ *in situ* por Drifts (Temperatura de ativação = 400°C, Temperatura de reação=400°C)

Não foi possível observar bandas na região entre 3100 a 2700 cm^{-1} , a redução do número de bandas nessa região era esperada para o catalisador $F_{15}C_{10}Ce_5A^{SQ}$, em virtude dos espectros do catalisador coprecipitado sobre o suporte ($F_{15}C_{10}A^{CP}$), que apresentaram apenas duas bandas na região. No entanto a ausência completa de bandas relativas a $CH_4(g)$ não era esperado, mas pode ser fundamentada pela menor seletividade desse catalisador ($\cong 5\%$) a CH_4 , que o catalisador coprecipitado sobre o suporte $F_{15}C_{10}A^{CP}$ ($\cong 10\%$). Mesmo assim é razoável esperar que haja bandas de $CH_4(g)$ no catalisador

$F_{15}C_{10}Ce_5A^{SQ}$, porém podem ser oriundas de adsorção física de baixa intensidade e estar presentes na região de ruído, dificultando a identificação.

As bandas atribuídas aos modos de estiramento de CO em carbonilas e dicarbonilas do tipo Cu^+-CO e $Cu^+-(CO)_2$, foram novamente observadas em 2107 e 2178 cm^{-1} , respectivamente. Isto sugere a via de carbonilas como uma possível rota de reação, amplamente discutidas nos catalisadores anteriores. Por fim, a banda na região de 1507 cm^{-1} atribuída a vibrações de espécies de carbonatos monodentados ($m-CO_3^{2-}$) verificadas nos catalisadores monometálicos ($F_{15}Ce_5A^{SQ}$, $C_{10}Ce_5A^{SQ}$) não foram evidenciadas no catalisador Fe-Cu ($F_{15}C_{10}Ce_5A^{SQ}$). Assim, a rota via carbonatos não foi identificada no catalisador em estudo.

A presença das espécies de formato é novamente identificada em 1595 e 1380 cm^{-1} , esta espécie esteve presente em todos os espectros de drifts *in situ* dos catalisadores estudados. Além de ser a rota mais amplamente identificada na literatura para reação de shift reverso. Esta via é sugerida como a rota predominante para os catalisadores de modo geral.

A Tabela 20 resume as bandas identificadas no espectro da Figura 73 e suas respectivas sugestões de atribuições.

Tabela 20. Atribuições das bandas de IR dos espectros de drifts *in situ* do catalisador $F_{15}C_{10}Ce_5A^{SQ}$ na reação de RWGS

Bandas de IR (cm^{-1})	Atribuições das bandas
2345, 2362	Vibrações de estiramento assimétrico de CO_2 molecular fisissorvido
2303	$CO(g)$
2107	Modos de estiramento de CO em carbonilas do tipo Cu^+-CO
2178	Modos de estiramento das espécies $Cu^+-(CO)_2$, típicas do comportamento de dicarbonilas
1595, 1380	Formatos ($HCOO^-$)

Mecanismo sugerido para o catalisador $F_{15}C_{10}Ce_5A^{SQ}$ na reação de RWGS

A partir do estudo dos espectros de drifts *in situ* sugere-se que o mecanismo associativo via intermediários de formato e carbonilas são rotas para reação de RWGS do catalisador $F_{15}C_{10}Ce_5A^{SQ}$. Os formatos podem ser

formados por duas vias: i) O H_2 dissocia-se no Cu para formar hidrogênio atômico, ao passo que o $CO_2(g)$ adsorve nos sítios de Cu, Fe e na interface Fe-Cu. O H^* reage com o CO_2 da interação CO_2-Cu e CO_2-Fe para formar o íon formato, em sequência o $CO(g)$ é formado pela decomposição do formato; ii) o $CO_2(g)$ reage diretamente com os sítios ativos gerados pelas vacâncias de oxigênio formadas na interface Fe-suporte. O H atômico adsorvido no Cu reage com o CO_2 adsorvido nas vacâncias para formar íon formato que é decomposto em $CO(g)$.

A rota via carbonila pode ocorrer através da dessorção da carbonila da ligação Cu^+-CO e/ou $Cu^+-(CO)_2$. Novamente sugere-se que a via de formatos é prioritária na reação de RWGS para o catalisador $F_{15}C_{10}Ce_5A^{SQ}$, sendo a via de carbonilas como minoritária. A Figura 74 representa um modelo esquemático do mecanismo proposto para o catalisador $F_{15}C_{10}Ce_5A^{SQ}$ na reação de RWGS.

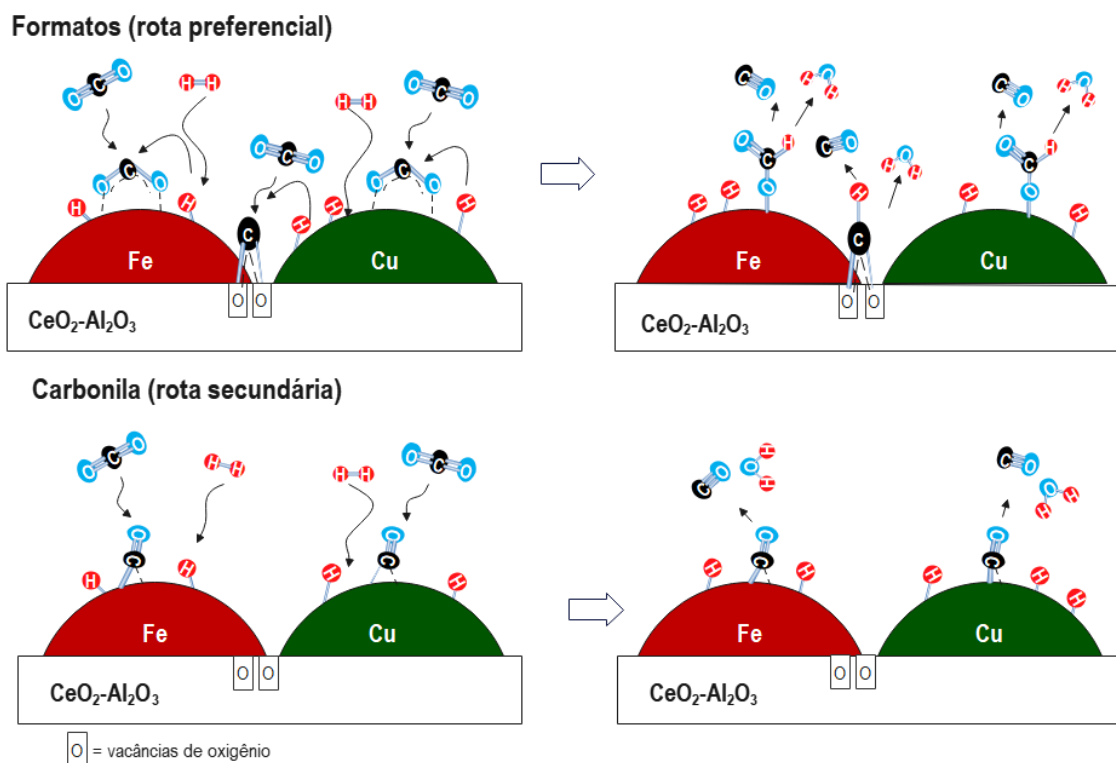


Figura 74. Modelo proposto para mecanismo da reação de RWGS no catalisador $F_{15}C_{10}Ce_5A^{SQ}$

Fonte: Autor, com influência das imagens dos mecanismos de reação propostos por BOBADILLA *et al* (2018), CHEN *et al* (2003) e GOGUET *et al* (2004)

8.3 ESTUDO DA HIDROGENAÇÃO DE CO POR DRIFTS *IN SITU*

Após o estudo da reação de RWGS por drifts *in situ*, foram realizados testes de hidrogenação de CO, com as mesmas condições empregadas nos testes de RWGS. O intuito desse estudo foi confirmar a afinidade superficial dos catalisadores pelo CO e a natureza dos sítios de adsorção. Além disso, o estudo visou avaliar se a presença de CO facilitaria a produção de metanol, olefinas ou éter a partir das condições de RWGS nos catalisadores preparados na tese. Os testes de drifts *in situ* para hidrogenação de CO foram realizados nos seguintes catalisadores coprecipitados sobre o suporte: $F_{15}A^{CP}$, $C_{10}A^{CP}$ e $F_{15}C_{10}A^{CP}$. Bem como, nos catalisadores impregnados: $F_{15}Ce_5A^{SQ}$, $C_{10}Ce_5A^{SQ}$ e $F_{15}C_{10}Ce_5A^{SQ}$

Em virtude da similaridade das bandas de IR obtidas nos espectros, os resultados dos catalisadores $F_{15}A^{CP}$, $C_{10}A^{CP}$ e $F_{15}Ce_5A^{SQ}$, $C_{10}Ce_5A^{SQ}$ encontram-se no **APÊNDICE H**. As Figuras 75 e 76 apresentam os espectros dos catalisadores $F_{15}C_{10}A^{CP}$ e $F_{15}C_{10}Ce_5A^{SQ}$, que obtiveram o melhor desempenho nos testes catalíticos da reação de RWGS de cada grupo.

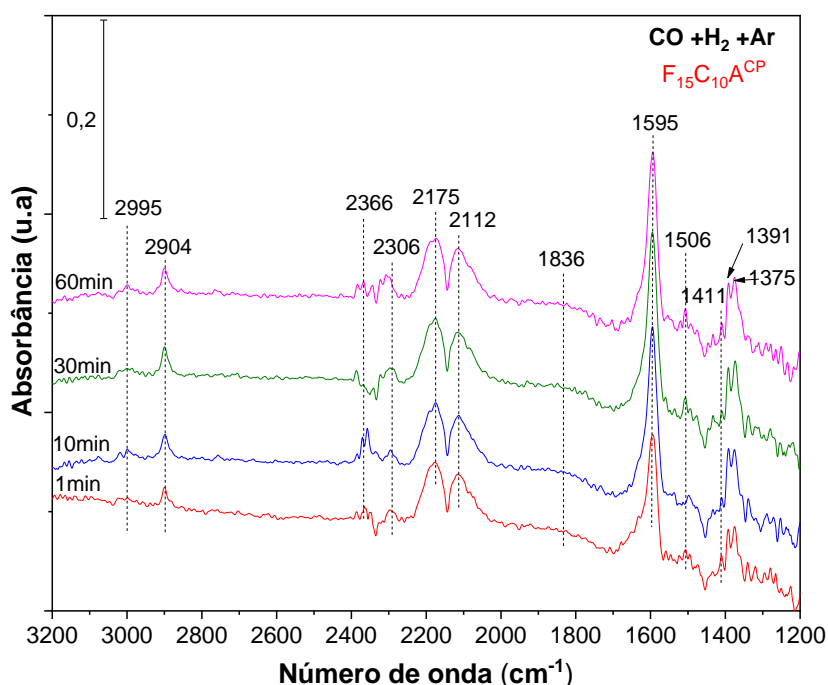


Figura 75. Hidrogenação de CO em $F_{15}C_{10}A^{CP}$ *in situ* por Drifts (Temperatura de ativação = 400°C, Temperatura de reação=400°C)

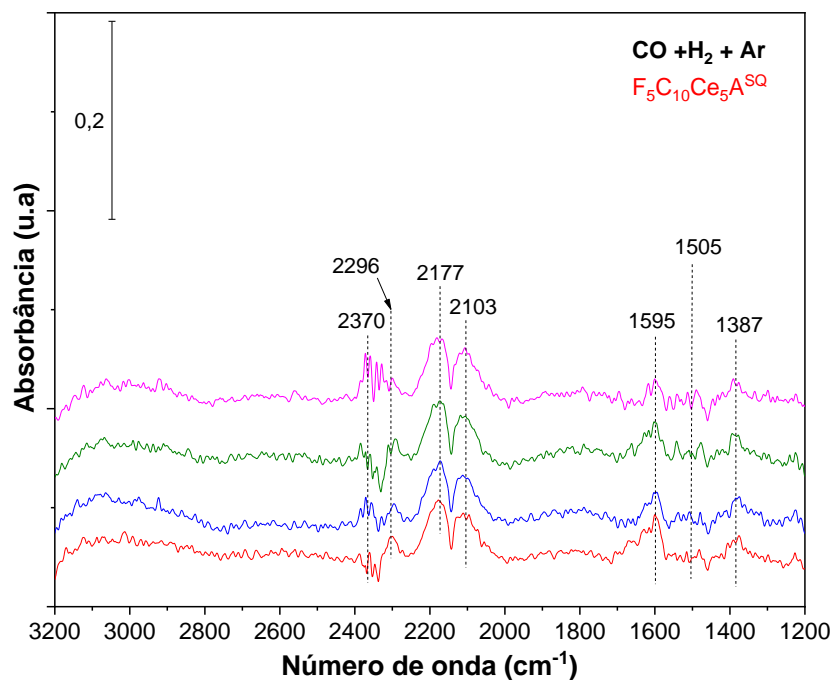


Figura 76. Hidrogenação de CO em $F_{15}C_{10}Ce_5A^{SQ}$ *in situ* por Drifts (Temperatura de ativação = 400°C, Temperatura de reação=400°C)

A discussão dos espectros será abordada em conjunto devido a maior parte das bandas de adsorção serem similares e já identificadas no tópico anterior da reação de RWGS. Na região entre 3100 a 2700 cm^{-1} , confirma-se o aparecimento de bandas atribuídas as vibrações do estiramento C-H apenas no catalisador $F_{15}C_{10}A^{CP}$, não foram evidenciadas bandas nessa região para o catalisador impregnado e com CeO_2 ($F_{15}C_{10}Ce_5A^{SQ}$). A banda em 2995 cm^{-1} observada no catalisador $F_{15}C_{10}A^{CP}$ é atribuída ao $CH_4(g)$, enquanto que, a banda em 2904 cm^{-1} está associada ao modo de vibracional de estiramento C-H das espécies de formato.

A região entre 2200 e 2400 cm^{-1} das Figuras 75 e 76 ratificam a presença da fissiorção das espécies moleculares de $CO_2(g)$ e $CO(g)$ observadas na reação de RWGS em 2366, 2370 cm^{-1} e 2296, 2306 cm^{-1} , respectivamente. A presença evidente de $CO_2(g)$ nos catalisadores significa que o CO é convertido em CO_2 , essa conversão pode ocorrer pela oxidação do CO com o O^* obtido pela quebra das ligações das espécies de intermediárias (formatos, bicarbonatos e carbonatos) ou pela ligação com o O^* obtido das hidroxilas superficiais do suporte de Al_2O_3 , ou mais provavelmente, pela reação de *shift* (WGS) através da reação de CO com vapor d'água que haja no meio. A presença de $CO_2(g)$ confirma a alta atividade dos catalisadores produzidos para a reação de RWGS.

As bandas na região entre 2200 a 1900 cm^{-1} das Figuras 94 e 95 representam a quimissorção linear do CO com espécies de $\text{Fe}^{\text{X}+}$ e $\text{Cu}^{\text{X}+}$ localizados em ambientes distintos. No que tange as bandas em 2175 e 2177 cm^{-1} presentes nos dois catalisadores são atribuídas as bandas de $\text{Cu}^+- (\text{CO})_2$, enquanto que a banda em 2112 cm^{-1} , presente no catalisador $\text{F}_{15}\text{C}_{10}\text{A}^{\text{CP}}$, muito provavelmente refere-se a um pequeno deslocamento da banda de Cu^+-CO . Em relação a banda 2103 cm^{-1} , fica difícil discernir se são relacionadas ao Cu^+-CO ou $\text{Fe}^{\text{X}+}-\text{CO}$, visto que, pode ter havido deslocamento das bandas relacionadas aos metais Fe ou Cu. Ainda abordando as ligações CO as espécies metálicas, o catalisador $\text{F}_{15}\text{C}_{10}\text{A}^{\text{CP}}$ apresentou a banda em 1836 cm^{-1} que pode ser atribuída ao Fe-CO em ponte.

Assim como na reação de RWGS, observa-se a predominância de espécies intermediárias de formato com bandas de grande intensidade em 1595,1391,1375 cm^{-1} no catalisador $\text{F}_{15}\text{C}_{10}\text{A}^{\text{CP}}$ e 1595,1387 cm^{-1} em $\text{F}_{15}\text{C}_{10}\text{Ce}_5\text{A}^{\text{SQ}}$. Uma banda de bicarbonato foi observada em 1411 cm^{-1} apenas no catalisador $\text{F}_{15}\text{C}_{10}\text{A}^{\text{CP}}$, enquanto que, as bandas atribuídas a vibrações de espécies de carbonatos monodentados (m-CO_3^{-2}) estavam presente nos dois catalisadores em 1506 e 1505 cm^{-1} . A Tabela 21 resume as bandas identificadas nos espectros das Figuras 75 e 76 e suas respectivas sugestões de atribuições.

Tabela 21. Atribuições das bandas de IR dos espectros de drifts *in situ* dos catalisadores $\text{F}_{15}\text{C}_{10}\text{A}^{\text{CP}}$ e $\text{F}_{15}\text{C}_{10}\text{Ce}_5\text{A}^{\text{SQ}}$ na hidrogenação de CO

Bandas de IR (cm^{-1})	Atribuições das bandas
2995	Vibração do estiramento C-H do $\text{CH}_4(\text{g})$
2904	Ao modo de vibracional de estiramento C-H das espécies de formato
2362, 2370	Vibrações de estiramento assimétrico de CO_2 molecular fisissorvido
2296, 2306	$\text{CO}(\text{g})$
2112	Modos de estiramento de CO em carbonilas do tipo Cu^+-CO
2175,2177	Modos de estiramento das espécies $\text{Cu}^+- (\text{CO})_2$, típicas do comportamento de dicarbonilas
2103	Cu^+-CO ou $\text{Fe}^{\text{X}+}-\text{CO}$
1836	Espécies adsorvidas em sítios de Fe a CO em ponte
1595,1391,1375,1387	Formatos (HCOO^-)
1506,1505	Carbonatos monodentados (m-CO_3^{-2})
1411	Bicarbonatos (HCO_3^-)

Através do estudo da hidrogenação de CO por drifts *in situ* constatou-se que a natureza dos locais de adsorção é similar aos observados nos espectros dos mesmos catalisadores na reação de RWGS. Além disso a presença de CO₂(g) nos espectros de hidrogenação de CO confirma a observação anterior, ratificando a alta atividade dos catalisadores produzidos para a reação de RWGS.

A presença de espécies intermediárias de superfície (formatos, bicarbonatos e carbonatos) observadas nos espectros de drifts *in situ* da hidrogenação de CO sugere o mecanismo via associativa para reação. No mecanismo associativo, o H₂ reage diretamente com o CO para formar espécies intermediárias contendo carbono na superfície. A rota de reação via formatos é provavelmente a predominante, seguido por rotas minoritárias de carbonilas e carbonatos (GOMEZ *et al.*,2023). Os bicarbonatos são provavelmente reduzidos a formatos, visto que, observa-se uma redução da intensidade das bandas simultânea ao aumento da intensidade das bandas dos formatos em F₁₅C₁₀A^{CP}.

A depender das condições operacionais empregadas, os catalisadores estudados na tese possuem potencial para produção de metanol, olefinas ou éter. A hidrogenação de CO facilita a obtenção de produtos de maior valor agregado e os espectros de drifts *in situ*, apesar de não apresentarem bandas de metóxi (*CH₃O) que são indicativos da formação de metanol via formatos, por exemplo, exibem as bandas de intermediários importantes na formação dos produtos supracitados. A via do metanol e a via de formação de CO compartilham um intermediário comum, os formatos. As espécies de formato podem ser hidrogenadas a metanol ou reagir para formar CO (HCOO*→HCOOH*→HCO*→CO*), ou seja, este intermediário participa de ambas as rotas de formação do produto (GOMEZ *et al.*,2023)

8.4 CONCLUSÕES PARCIAIS

A partir dos testes de drifts *in situ* da reação de RWGS conclui-se que o mecanismo via intermediários de formatos é a rota prioritária em todos os catalisadores estudados. Sendo as rotas de bicarbonatos e carbonilas vias minoritárias para os catalisadores coprecipitados sobre o suporte, enquanto que, nos catalisadores impregnados com a presença de CeO₂, prevalecem rotas secundárias de espécies de carbonatos e carbonilas.

Sugere-se que a adição da CeO₂ nos catalisadores interfere nos tipos de espécies intermediárias que são formadas na reação de RWGS, suprimindo o aparecimento de bicarbonatos e favorecendo a formação carbonatos, devido ao aumento das vacâncias de oxigênio pelo CeO₂. As vacâncias de oxigênio podem atuar diretamente nas rotas de reação, através da formação de espécies intermediárias distintas pela reoxidação direta das vacâncias de oxigênio da céria pelo CO₂(g). Além disso, a presença do CeO₂ torna a reação de RWGS mais seletiva, com redução de bandas de IR e conseqüentemente de possíveis rotas de reação.

Foi constatado que a formação de CH₄(g) ocorre nos sítios de ferro, devido à interação Fe-CO ser mais forte do que a interação Cu-CO, isto favoreceu a dissociação da ligação do CO e reação com o H atômico adsorvido no metal, para posterior formação de CH₄ na forma gasosa. Desse modo, apesar da magnetita ser a fase ativa para reação de RWGS e favorecer a maior conversão de CO₂, também aumenta a seletividade a CH₄, assim a inserção de Cu na formulação dos catalisadores é de suma importância para assegurar a seletividade do catalisador a CO.

Através do estudo da hidrogenação de CO por drifts *in situ* concluiu-se que a natureza dos sítios de adsorção é similar aos da reação de RWGS, isto ratifica a alta atividade dos catalisadores produzidos para a reação de RWGS. A presença de espécies intermediárias de superfície (formatos, bicarbonatos e carbonatos) observadas nos espectros de drifts *in situ* da hidrogenação de CO, sugere que, a depender das condições operacionais empregadas, os catalisadores estudados na tese possuem potencial para produção de metanol, olefinas ou éter.

9 RESULTADOS E DISCUSSÃO – PARTE 4: AVALIAÇÃO DA HIDROGENAÇÃO DE CO₂ A MEOH VIA RWGS (CAMERE)

Inicialmente foram realizados testes catalíticos para avaliar a hidrogenação direta de CO₂ a metanol (reação em 1 estágio) e a hidrogenação da mistura CO+CO₂ a metanol. Esses resultados foram comparados ao sistema CAMERE (2 estágios). A Figura 77 apresenta os resultados da hidrogenação direta de CO₂ a MeOH (1 estágio) no reator de síntese de MeOH, com o catalisador comercial CuO/ZnO/Al₂O₃.

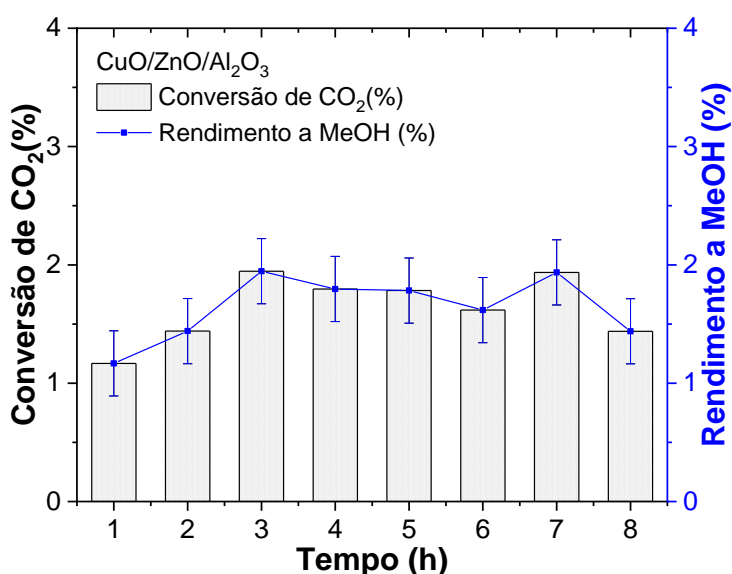
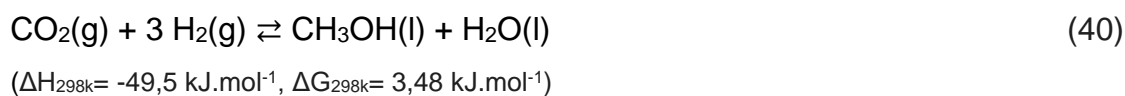


Figura 77. Hidrogenação direta de CO₂ a MeOH (1 estágio) em catalisador comercial CuO/ZnO/Al₂O₃ (Temperatura de ativação=300 °C, Temperatura de reação=210 °C, H₂/CO₂=6:1, GHSV=13805 h⁻¹, W(cat) = 0,2 g).

Observa-se na Figura 77 que houve baixa conversão de CO₂ e baixo rendimento a metanol, com média de 1,64% ao longo de 8 horas de reação. Este resultado era esperado, visto que, a hidrogenação direta de CO₂ a MeOH (Equação 40) é uma reação não espontânea ($\Delta G_{298k} = 3,48 \text{ KJ.mol}^{-1}$), favorecida à altas pressões conforme os Princípios de Le Châtelier (JADHAV *et al.* 2014).



Desse modo, apesar da alta seletividade do catalisador comercial CuO/ZnO/Al₂O₃ a MeOH, o rendimento foi baixo devido às limitações termodinâmicas da reação e a baixa reatividade do CO₂. Nesse sentido, para melhor elucidação da reatividade do CO₂ e do CO, a Figura 78 apresenta os resultados da hidrogenação da mistura CO/CO₂ alimentada diretamente no reator de síntese de metanol sob o catalisador comercial CuO/ZnO/Al₂O₃.

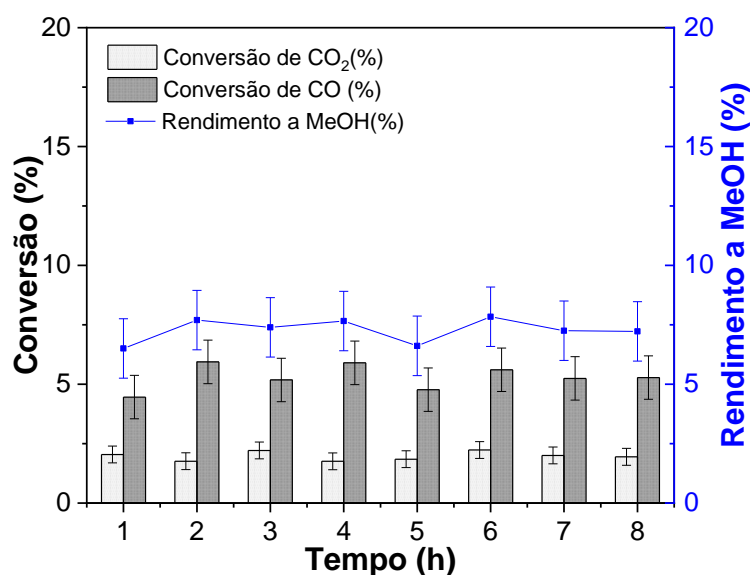


Figura 78. Hidrogenação da mistura CO/CO₂ a MeOH em catalisador comercial CuO/ZnO/Al₂O₃ (Temperatura de ativação=300 °C, Temperatura de reação=210 °C, H₂/(CO₂+ CO)=6:1, GHSV=13805 h⁻¹, W(cat) = 0,2 g).

Observa-se que o rendimento a metanol aumenta em aproximadamente 5,6% a partir da hidrogenação da mistura CO₂/CO alimentada diretamente no reator (Figura 78) em relação a reação de hidrogenação de CO₂ (Figura 77). Este resultado pode ser atribuído à maior reatividade do CO em relação ao CO₂, visto que, o maior percentual do produto foi oriundo da conversão de CO (5,3%), em comparação à conversão de CO₂ (2,0%).

O trabalho realizado por Tunyasitikun (2020) corrobora com os resultados supracitados. O autor estudou a síntese de metanol com diferentes composições de alimentação (CO₂/H₂, CO/H₂ e da mistura CO/CO₂/H₂) sobre catalisadores de Cu/ZnO/Al₂O₃ a 250°C e pressão atmosférica. Foi observado que a produção de metanol aumentou de modo crescente: hidrogenação de CO > hidrogenação de CO/CO₂ > hidrogenação de CO₂. Esse resultado foi atribuído ao fato de a alimentação de CO₂/H₂ ter mais propriedades oxidantes do que a alimentação

de CO/CO₂/H₂, assim não havia CO suficiente para recuperar sítios ativos de cobre e os ciclos Cu⁺/Cu⁰ foram interrompidos.

Outros trabalhos da literatura afirmam que a adição de uma certa quantidade de CO₂ à alimentação do gás de síntese pode aumentar a produção de metanol, sob catalisador comercial de Cu/ZnO/Al₂O₃ (LEE *et al.* 1993; KLIER *et al.*, 1982; MARTIN *et al.*, 2013). Peinado *et al.* (2021) estudou a síntese de metanol, em sistema pressurizado a 20 bar e catalisador Cu/ZnO/Al₂O₃, a partir do gás de síntese condicionado à diferentes concentrações de CO₂ e constataram que a presença de CO₂ em teores adequados (CO/CO₂≅1,9) no gás de síntese aumenta a produtividade do metanol. Assim, a quantidade adequada de CO₂ na carga evita a sinterização dos sítios de cobre exposto a altos teores de CO, uma molécula fortemente redutora.

Martin *et al.*, (2016) também estudaram a síntese de metanol a partir da mistura CO/CO₂/H₂ com catalisador Cu/ZnO/Al₂O₃ substituindo parcialmente o CO pela alimentação com CO₂. Os autores constataram que a produção de metanol atingiu um valor máximo quando o teor de volume de CO₂ na alimentação foi de 2,4%. Sob esta mistura ótima, a sinterização entre os componentes dos catalisadores pode ser evitada e consequentemente potencializa a atividade de produção de metanol.

Por outro lado, em cargas ricas em CO₂, o efeito promotor do CO na hidrogenação do CO₂ a metanol foi relatado (GRABOW; MAVRIKAKIS, 2011) pois o CO adsorvido é rapidamente convertido ao intermediário formil (COH*) que por sua vez atua como doador de H na hidrogenação do CO₂.

Diante disso, os resultados da hidrogenação do CO₂ (Figura 77) e da hidrogenação da mistura CO/CO₂ (Figura 78) evidenciam a potencialidade do sistema CAMERE para produção aumentada de metanol através da etapa intermediária de conversão de CO₂ a CO por RWGS. No presente trabalho a hidrogenação de CO₂ via RWGS (CAMERE) foi realizado em 2 estágios. No primeiro estágio o reator de RWGS foi alimentado por CO₂+H₂ em alta temperatura(600°C), com as melhores condições estabelecidas nos testes exploratórios da reação de RWGS e com o catalisador de melhor resultado (F₁₅C₁₀Ce₅A^{SQ}). A mistura reacional oriunda do reator de RWGS seguiu para o reator de síntese de metanol paralelo ao reator de RWGS, com temperatura reduzida para 210°C.

O CAMERE dispunha de sistema de remoção de água simplificado (*trap*) após o reator de RWGS, bem como, as linhas aquecidas a 120°C entre os reatores e o cromatógrafo para evitar a condensação do metanol no sistema. O teste foi conduzido à pressão atmosférica. A Figura 79 apresenta os resultados do teste CAMERE por 5 horas de reação.

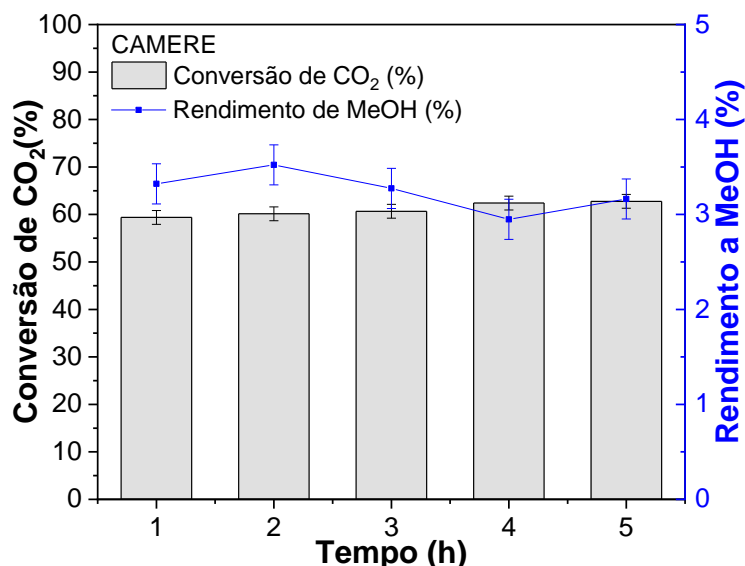
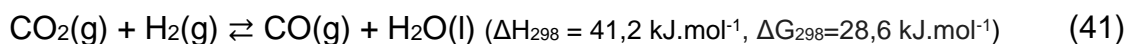


Figura 79. Hidrogenação de CO₂ a MeOH via RWGS (2 estágios) (Condições do reator de RWGS: catalisador=F₁₅C₁₀Ce₅A^{SO}, Temperatura de ativação=600°C, Temperatura de reação=600°C, H₂/CO₂=6:1, GHSV=13805 h⁻¹, W(cat)=0,2 g. Condições do reator de síntese de MeOH: Temperatura de ativação=300 °C, Temperatura de reação=210 °C, GHSV=13805 h⁻¹, W(cat) = 0,2 g)

Observa-se que o sistema em 2 estágios (CAMERE), Figura 79, favoreceu a maiores conversões de CO₂ e aumentou em aproximadamente 2 vezes o rendimento a metanol, em relação ao sistema em 1 estágio (Figura 77). O aumento no rendimento de metanol ocorre em virtude da maior reatividade do CO (produzido no reator de RWGS) em relação ao CO₂, conforme evidenciado na Figura 78.

O sistema CAMERE com 2 reatores em diferentes temperaturas fornece os requisitos termodinâmicos necessários para maior rendimento de metanol a partir da hidrogenação de CO₂. A reação de RWGS é endotérmica ($\Delta H_{298k}=41,2$ KJ.mol⁻¹), assim, o primeiro reator com temperaturas mais altas (600°C) e sistema otimizado aumentou a conversão de CO₂ em CO, conforme Equação 41. Desse modo uma elevada quantidade de CO (mais reativo) seguiu para o segundo reator. Em sequência, com a redução da temperatura do segundo reator para 210°C, ocorreu o favorecimento da hidrogenação de CO a CH₃OH,

que é uma reação exotérmica ($\Delta H_{298k} = -90,5 \text{ KJ.mol}^{-1}$), Equação 42. Ou seja, a mudança da temperatura nos 2 reatores foi determinante para proporcionar uma maior quantidade de CO para o reator de síntese de metanol, atendendo assim aos requisitos termodinâmicos de cada etapa de reação.



No entanto, um maior controle da temperatura do efluente de entrada do reator de síntese de metanol é necessário para garantir a temperatura de 210°C e evitar que ocorra a desativação térmica do catalisador (ANICIC; TROP; GORICANEC, 2014). Desse modo sugere-se uma otimização do sistema CAMERE proposto no presente trabalho, através de um sistema de resfriamento do efluente do reator 1 até a temperatura de reação do reator 2.

É importante salientar que houve uma redução no rendimento de metanol do sistema CAMERE (Figura 79) em comparação à hidrogenação da mistura CO/CO₂ alimentada diretamente no reator de síntese de metanol (Figura 78). Atribui-se este resultado principalmente à entrada de vapor d'água e metano no reator de síntese de metanol através do sistema CAMERE, que não ocorreu na hidrogenação da mistura CO/CO₂ alimentada diretamente no reator. Assim a ineficiência do sistema de remoção de água (*trap*) após a reação de RWGS pode ter contribuído diretamente para redução do rendimento de metanol no CAMERE.

O sistema de remoção de água do CAMERE estava localizado entre duas linhas aquecidas, desse modo, apesar do *trap* estar sob refrigeração, este encontrava-se muito próximo da linha aquecida e conseqüentemente boa parte da água que devia ser condensada no *trap* era novamente vaporizada e seguia para o reator de síntese de metanol. A remoção de H₂O do sistema é de extrema importância, pois favorece o equilíbrio químico na formação de CO e metanol e evita que o CO₂ seja novamente formado através da reação de *shift*. Além disso o aumento da concentração de água no meio reacional resulta na sinterização das partículas de cobre e possível desativação do catalisador (DIMOV, 2021; NIELS *et al.*, 2021; PEINADO *et al.*, 2021). Sugere-se uma otimização do sistema de remoção de água do presente trabalho através de um *trap* com

adsorventes (peneiras moleculares), bem como, a utilização de reatores com membranas seletivas (hidroxisodalita) e catalisadores híbridos nos reatores.

Por outro lado, Zhao *et al.* 2011 enfatizam o papel da água na síntese do metanol em catalisadores de Cu/ZnO/Al₂O₃. Os autores demonstraram que na presença de água a formação de espécies de hidrocarboxila (trans-COOH*) no sítio Cu(111) é cineticamente favorável do que espécies de formato (HCOO*). A produção de metanol ocorre através de um mecanismo de transferência de hidrogênio. Este intermediário é então transformado passo a passo em dihidroxicarbeno(COHOH*)→hidroximetilidino(COH*)→hidroximetileno(HCOH*)→hidroximetil (H₂COH*) e, finalmente, produto metanol. Desse modo, apesar do controle de vapor d'água ser fundamental para evitar sinterização do catalisador, a presença de água pode favorecer outro mecanismo de reação que não o mecanismo clássico via formato.

Com relação ao CH₄ formado no reator de RWGS (0,2%), a presença de CH₄ reduz as pressões parciais dos gases que alimentam o reator de síntese de metanol, o que é desfavorável a formação de metanol por hidrogenação de CO e CO₂ (Equação 40 e 42), conforme os Princípios de Le Châtelier. Assim, sugere-se um separador gasoso após sistema de remoção de água para separação e remoção do metano do meio reacional antes de alimentar o reator de síntese de metanol.

A Tabela 22 apresenta um resumo dos resultados da hidrogenação de CO₂ a metanol em 1 estágio e do sistema CAMERE (2 estágios) do presente trabalho, além dos resultados obtidos pelos autores Yang *et al* (2022) com o sistema CAMERE não pressurizado.

Observa-se na Tabela 22 um aumento de aproximadamente 2 vezes no rendimento de MeOH da reação em 2 estágios com relação a reação em 1 estágio do presente trabalho e um aumento de 19 vezes do rendimento de metanol em relação ao sistema CAMERE desenvolvido por Yang *et al* (2022). O trabalho dos autores foi o único tido como base devido à ausência de estudos na literatura com o sistema CAMERE não pressurizado. Este resultado comparativo com o trabalho de Yang *et al* (2022) mostra que a prévia otimização da reação de RWGS favoreceu a maior produção de CO e conseqüentemente o aumento significativo no rendimento de MeOH.

Tabela 22. Hidrogenação de CO₂ a MeOH em 1 estágio e em 2 estágios (CAMERE) à pressão atmosférica

	1 estágio RWGS (off)	2 estágios RWGS (on)	2 estágios Yang <i>et al.</i> (2022)
Catalisador	CuO/ZnO/Al ₂ O ₃	F ₁₅ C ₁₀ Ce ₅ A ^{SQ} CuO/ZnO/Al ₂ O ₃	CuO/ZnO/Al ₂ O ₃ CuO/ZnO/Al ₂ O ₃
Dosagem de catalisador por reator(g)	0,2	0,2	0,5
Temperatura da reação (°C)	210	600/210	350/210
Conversão média de CO ₂ (%)	1,64	61,07	31,07
Rendimento médio de MeOH(%)	1,64	3,25	0,17
Rendimento médio de CO(%)	-	57,63	30,9
Rendimento médio de CH ₄ (%)	-	0,2	-

Mecanismos de reação propostos para síntese de metanol a partir da mistura CO/CO₂ em catalisador comercial Cu/ZnO/Al₂O₃

A conversão de CO₂ em metanol geralmente ocorre através da via formato, RWGS ou *trans*-COOH*, conforme apresentado na Figura 80. Para a via clássica do formato, o CO₂ reage com o H atômico adsorvido e forma o formato (HCOO*). Em seguida, transforma-se gradativamente em dioxometileno (H₂COO*), formaldeído(H₂CO*), metoxi(CH₃O*) e metanol (CH₃OH), respectivamente. Ou então, ao invés de dioxometileno (H₂COO*), as espécies de formato são preferencialmente hidrogenadas em ácido fórmico (HCOOH*) e em sequência em H₂COOH*, que por sua vez se divide continuamente para gerar formaldeído e espécies OH. O metanol pode ser produzido a partir desta espécie de formaldeído *via* intermediário metoxi (AZHARI *et al.* 2022; ZHANG *et al.* 2021; ZHONG *et al.* 2020).

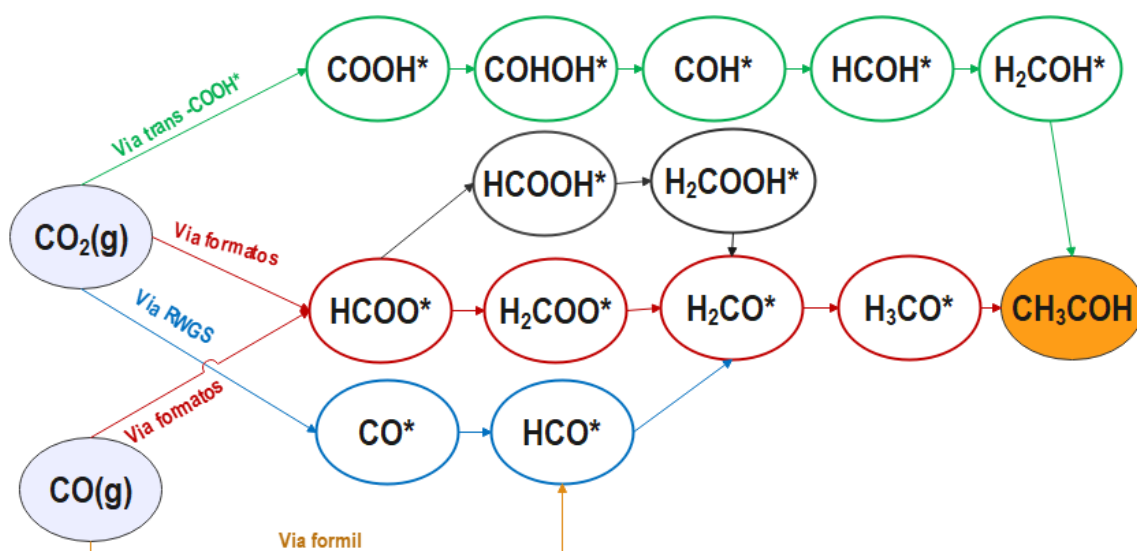


Figura 80. Mecanismos de reação propostos para síntese de metanol a partir da mistura CO/CO₂ em catalisador comercial Cu/ZnO/Al₂O₃
 Fonte: Adaptado de AZHARI *et al.* (2022) e GRABOW; MAVRIKAKIS (2011)

Por outro lado, a formação de metanol via RWGS ocorre a partir da conversão de CO₂ em espécies de CO*, sendo posteriormente hidrogenado em metanol através da formação de formil (HCO*) → formaldeído (H₂CO*) → metoxi(CH₃O*) e metanol (CH₃OH). O mecanismo *trans*-COOH* ocorre através da formação da espécie hidrocarboxila (COOH*) gerada a partir da reação entre o CO₂ com átomos de H fornecido pelo H₂O, também chamado de mecanismo mediado por água. Em sequência ocorre a formação do dihidroxicarbênio (COHOH*) que é dissociado na espécie hidroximetilidina (COH*) → hidroximetileno (HCOH*) → hidroximetil (H₂COH*) e, finalmente, em produto metanol (AZHARI *et al.* 2022; ZHANG *et al.* 2021; ZHONG *et al.* 2020)

A conversão de CO em metanol ocorre principalmente via formatos ou através da hidrogenação à espécies de formil(HCO*). Estas rotas seguem conforme os intermediários supracitados até a formação de metanol, de acordo com a Figura 80 (GRABOW; MAVRIKAKIS, 2011).

O mecanismo via formatos também foi a rota principal observada em todos os catalisadores preparados no presente trabalho nas reações de RWGS e hidrogenação de CO, conforme estudos de mecanismo de drifts *in situ* apresentados no Tópico 8. Desse modo, os resultados obtidos sugerem que os catalisadores preparados na tese apresentam potencial para síntese de metanol e podem ser empregados nos reatores 1 e 2 do sistema CAMERE, com os devidos ajustes das condições operacionais da reação. Isto porque os

catalisadores de Fe-Cu-Ce-Al podem aumentar a atividade da reação devido à presença simultânea do Fe que possui alta estabilidade térmica e do cobre, que apresenta alta seletividade para reação de hidrogenação.

9.1 CONCLUSÕES PARCIAIS

A hidrogenação direta de CO₂ (1 estágio) apresentou baixo rendimento a metanol (1,64%) devido às limitações termodinâmicas da reação e principalmente à baixa reatividade do CO₂.

A maior reatividade do CO em relação ao CO₂ foi confirmada pelo aumento de 5,6% do rendimento a metanol a partir da hidrogenação da mistura CO₂/CO alimentada diretamente no reator de síntese de metanol, em relação a reação de hidrogenação de CO₂ (1 estágio).

O sistema CAMERE (2 estágios) duplicou o rendimento a metanol em relação à hidrogenação de CO₂ em 1 estágio. Essa abordagem mostra que o emprego de 2 reatores em diferentes temperaturas fornece os requisitos termodinâmicos necessários para maior rendimento de metanol a partir da hidrogenação de CO₂, tendo a reação de RWGS para como etapa intermediária para produção de CO. Desse modo o sistema CAMERE é uma rota promissora para produção aumentada de metanol, mesmo em sistemas à pressão atmosférica.

Os resultados obtidos indicam que os catalisadores preparados na tese apresentam potencial para síntese de metanol e podem ser empregados nos reatores 1 e 2 do sistema CAMERE, devido ao mecanismo via formatos ser a principal rota nas hidrogenações de CO₂, CO e síntese de metanol.

Por fim, o sistema CAMERE do presente trabalho pode ser otimizado: i) através de um sistema de remoção de água mais eficiente, por meio de um *trap* com adsorventes (peneiras moleculares); ii) através da utilização de reatores com membranas seletivas (hidroxisodalita); iii) catalisadores híbridos nos reatores; iv) sistemas de resfriamento entre o efluente do reator 1 até a temperatura de reação do reator 2; v) E por fim, o emprego de um separador gasoso após o sistema de remoção de H₂O para remoção do CH₄(g).

10 CONCLUSÕES GERAIS

Os catalisadores à base de Fe, Cu, Ce e Al são ativos, seletivos e estáveis na reação de RWGS. As conversões de CO₂ dos catalisadores variaram entre 40 a 65%, sendo a magnetita o principal sítio ativo para reação de RWGS. O aumento no teor de cobre dos catalisadores favoreceu o aumento da seletividade a CO, atingindo aproximadamente 100% nos catalisadores com 10% de cobre. O rendimento a CO dos catalisadores foi elevado (entre 40 a 60%) e foi mantido praticamente constante ao longo de testes de 8 e 16 horas de reação, o que evidencia a estabilidade dos catalisadores.

A incorporação da céria nos catalisadores não acarretou em aumento significativo da atividade, no entanto contribuiu para estabilidade da fase magnetita, maior dispersão do cobre metálico após redução do catalisador e menor formação de coque. Desse modo, no âmbito da tese, o uso do Ce na composição dos catalisadores não se justifica, em contrapartida em escala industrial, seu uso pode ser interessante para redução de coque e estabilização da fase ativa.

As diferenças nos métodos de preparação dos catalisadores favoreceram a formação de catalisadores com diferentes propriedades, no entanto, não influenciaram significativamente na atividade dos catalisadores. Assim, os dois métodos de preparação empregados na tese foram eficientes e são alternativas para o preparo de catalisadores ativos na reação de RWGS.

O catalisador F₁₅C₁₀A^{CP} apresentou o melhor desempenho do grupo dos catalisadores preparados por coprecipitação sobre o suporte, enquanto que o catalisador F₁₅C₁₀Ce₅A^{SQ} apresentou o melhor desempenho dentre os catalisadores impregnados e coprecipitados sobre o suporte.

A partir dos testes de drifts *in situ* da reação de RWGS conclui-se que o mecanismo via intermediários de formatos é a rota prioritária em todos os catalisadores estudados. A incorporação do CeO₂ aos catalisadores torna a reação de RWGS mais seletiva e interfere nos tipos de espécies intermediárias que são formadas na reação. O óxido de Ferro é um componente fundamental para reação de RWGS devido à grande mobilidade de oxigênio que gera as vacâncias necessárias para a adsorção do CO₂ e por sua estabilidade térmica. No entanto a formação de CH₄(g) também ocorre nesses sítios, desse modo, a

inserção de Cu na composição dos catalisadores é fundamental para assegurar a seletividade do catalisador a CO. Através do estudo da hidrogenação de CO por drifts *in situ* concluiu-se que a depender das condições operacionais empregadas, os catalisadores estudados na tese possuem potencial para produção de metanol, olefinas ou éter.

O sistema CAMERE (2 estágios) duplicou o rendimento a metanol em relação à hidrogenação direta de CO₂ em 1 estágio, devido à maior reatividade do CO em relação ao CO₂. Desse modo o sistema CAMERE é uma rota promissora para produção aumentada de metanol, mesmo à pressão atmosférica.

11 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Estudo da influência do potássio residual presente nos catalisadores coprecipitados sobre o suporte através da preparação de catalisadores com a mesma composição e com outro agente precipitante. Ou através de mudanças do método de preparação que permitam a remoção completa do K_2CO_3 .
- Estudar o mecanismo da reação de RWGS por técnicas associadas ao drifts *in situ* como a análise cinética transitória isotópica em estado estacionário (SSITKA) acoplada ao MS. Como isso, é possível confirmar quais são os intermediários ativos da reação e quais intermediários não participam do ciclo catalítico. Dessa forma é possível definir com mais propriedade as rotas prioritárias da reação.
- Testes e otimizações no sistema CAMERE não pressurizado:
 - i) Testar os catalisadores preparados na tese nos reatores 1 e 2 do sistema CAMERE;
 - ii) Buscar sistemas de remoção de água mais eficientes por meio de um *trap* com adsorventes (peneiras moleculares) e catalisadores híbridos;
 - iii) Projeção de reatores com membranas seletivas (como as hidroxisodalita) que removam a água gerada *in situ* nos dois reatores;
 - iv) Emprego de um separador gasoso após o sistema de remoção de H_2O para remoção do $CH_4(g)$;
 - v) Otimização das condições de teste do reator de síntese de metanol;
 - vi) Redução das temperaturas de aquecimento das fitas que envolvem a tubulação;
 - vii) Sistemas de resfriamento entre o efluente do reator 1 até a temperatura de reação do reator 2.

12 REFERÊNCIAS

AGHAMOHAMMADI, S.; HAGHIGHI, M.; MALEKI, M.; RAHEMI, N. Sequential impregnation vs. sol-gel synthesized Ni/Al₂O₃-CeO₂ nanocatalyst for dry reforming of methane: Effect of synthesis method and support promotion. **Molecular Catalysis**, v. 431, p. 39–48, 2017.

ÁLVAREZ-HERNÁNDEZ, D.; MARÍN-SÁNCHEZ, M.; ANDRADES, L.L.; AZANCOT, L.; BOBADILLA, L.F.; IVANOVA, S.; CENTENO, M.A. Low-temperature reverse water gas-*shift* reaction over highly efficient Cu-hydrotalcites: Mechanistic insights on the role of malachite phase. **Catalysis Today**, v. 422, 2023.

AMELKOVICH, Y.A.; NAZARENKO, O.B.; SECHIN, A.I.; VISAKH, P.M. Characterization of copper nanopowders after natural aging. **Materials Science and Engineering**, v. 81, 2015.

ANICIC, B., TROP, P., GORICANEC, D. Comparison between two methods of methanol production from carbon dioxide. **Energy**, v. 77, p. 279-289, 2014.

ASBRINK, S.; NORRBY, L.J. A refinement of the Crystal structure of Copper(II) oxide with a discussion of some exception E.s.d's. **Acta crystallographica**, v. 26, 1969.

ATEKA, A.; RODRIGUEZ-VEGA, P.; EREÑA, J.; AGUAYO, A.T; BILBAO, J.A review on the valorization of CO₂. Focusing on the thermodynamics and catalyst design studies of the direct synthesis of dimethyl ether. **Fuel Processing Technology**, v.233, 2022.

ATKINS, P.; JONES, L.; **Princípios de Química, questionando a vida moderna e o meio ambiente**; 5ª Ed, Bookman Companhia Ed., 2011.

BAHMANPOUR, A.M.; SIGNORILE, M.; KRÖCHER, O. Recent progress in syngas production via catalytic CO₂ hydrogenation reaction. **Applied Catalysis B: Environmental**, v.295, 2021.

AZHARI, N.J.; ERIKA, D.; MARDIANA, S.; ILMI, T.; GUNAWAN, M.L.; MAKERTIHARTHA, I.G.B.N.; KADJA, G.T.M. Methanol synthesis from CO₂: A mechanistic overview. **Results in Engineering**, v.16, 2022

BENNY, S. High temperature water gas *shift* catalysts: A computer modeling study. Londres: 2010. Originalmente apresentada como tese de doutorado em engenharia química, **University college London**, Londres, 2010

BOBADILLA, L.F.; SANTOS, J.L.; IVANOVA, S.; ODRIOZOLA, J.A.; URAKAWA. Unravelling the Role of Oxygen Vacancies in the Mechanism of the Reverse Water–Gas Shift Reaction by *Operando* DRIFTS and Ultraviolet–Visible Spectroscopy. **ACS Catal**, v.8, 2018.

BYEON, H.J.; JEON, K.W.; KIM, H.M.; LEE, Y.H.; HEO, S.; PARK, M.J.; JEON, D.W. Promotion of methanation suppression by alkali and alkaline earth metals

in Ni-CeO₂ catalysts for water–gas shift reaction using waste-derived synthesis gas. **Fuel Processing Technology**, v.231, 2022

CAMPBELL, J.S.; CRAVEN, P.; YOUNG, P.W. **Catalysts handbook**. Wolf scientific books.London, p.97, 1970

CAO, X.; QIN, J.; GOU, G.; LI, J.; WU, W.; LUO, S.; LUO, Y.; DONG, Z.; MA, J.; LONG, Y. Continuous solvent-free synthesis of imines over uip- γ -Al₂O₃-CeO₂ catalyst in a fixed bed reactor. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 272, 2020.

CHEN, C.; SONG, G.; WANG, Z.; SONG, J.; JIANG, Q.; ZHAI, Y.; LIU, D. Insight into the synergistic effect of copper and sodium over metal organic framework-derived Fe-based catalyst for CO₂ hydrogenation to aromatics. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 341, 2024.

CHEN, C.S.; CHENG, W.; LIN, S. Study of reverse water gas *shift* reaction by TPD, TPR and CO₂ hydrogenation over potassium-promoted Cu/SiO₂, **catalyst: General**, v. 238, n.1, 2003.

CHEN, H. L.; TSENG, Y. S.; HSU, K. C. Spent FCC catalyst as a pozzolanic material for high-performance mortars. **Cem. Concr. Compos.** v. 26, p. 657-664, 2004

CHEN, X.; SU, X.; DUAN, H.; LIANG, B.; HUANG, Y.; ZHANG, T. catalytic performance of the Pt/TiO₂ catalysts in reverse water gas shift reaction: Controlled product selectivity and a mechanism study. **Catalysis today**, 2016.

CHOU, C.Y.; LOILAND, J.A.; LOBO, R.F. Reverse Water-Gas *Shift* Iron Catalyst Derived from Magnetite. **Catalysts**, v.9., n. 773, 2019.

CIOLA, R. **Fundamentos da catálise**. Editora da Universidade de São Paulo, São Paulo, 1981.

DANIELIS, M.; JIMÉNEZ, J.D.; RUI,N.; MONCADA, J.; BETANCOURT, L.E.; TROVARELLI, A.; RODRIGUEZ,J.A.; SENANAYAKE, S.D.; COLUSSI, S. Tuning the hydrogenation of CO₂ to CH₄ over mechano-chemically prepared palladium supported on ceria. **Applied Catalysis A: General**, v. 660, p. 119-185,2023.

DEEPTHI, S.; VIDYA, Y.S.; MUNIRATHNAM, H.C.; SRIDHAR, M.K.N.; SEENAPPA,L.; MANJUNATHA, S.; GANESH. T. X-ray/gamma absorption and Anticancer Properties of Fe₂O₃ nanoparticles. **Physics Open**, v. 17, 2023.

DEVI, P.; MALIK, K.; BHATTACHARYA, E.A.S.; KALENDRA, V.; LAKSHMI, K.V.; VERMA, A.; SINGH, J.P. Selective Electrochemical Reduction of CO₂ to CO on CuO/In₂O₃ Nanocomposite: Role of Oxygen Vacancies. **Catalysis Science & Technology**, 2019

- DIMOV, S.V. Synthesis of methanol in microchannel. **Journal of Physics**, 2021
- DUMESIC, J.A.; TOPSØE, H.; BOUDART, M. Surface, catalytic and magnetic properties of small iron particles: III. Nitrogen induced surface reconstruction. **Journal of Catalysis**, v. 37, n. 3, p. 513-522, 1975.
- EBRAHIMI, P.; KUMAR, A.; KHARAI SHEH. Combustion synthesis of copper ceria solid solution for CO₂ conversion to CO via reverse water gas shift reaction. **International journal of hydrogen energy**, 2021.
- EPE- EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA. EPE, 2020. Disponível em: <<http://www.epe.gov.br/pt/abcdenergia/matriz-energetica-e-eletrica20>> . Acesso em: Maio de 2020.
- FIGUEIREDO, J. L.; RIBEIRO, F. R. **Catálise Heterogênea**, Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 1987
- GAO, X.; CHANG, C.R. Characterizing the sequential effects toward the impregnations of supported bimetallic catalysts. **Molecular catalysis**, v.527, 2022
- GINGASU, D.; MINDRU, I.; PATRON, L.; CARP, O.; MATEI, D.; NEAGOE, C.; BALINT, I. Copper ferrite obtained by two “soft chemistry” routes. **Journal of alloys and compounds**, v. 425, p. 357-361, 2006
- GIORIA, E.; INGALE, P.; POH, F.; D’ALNONCOURT, R.N.; THOMAS, A.; ROSOWSKIA, F. Boosting the performance of Ni/Al₂O₃ for the reverse water gas shift reaction through formation of CuNi nanoalloys. **Catal. Sci. Technol.**, v.12,2022.
- GOGUET, A., TIBILETTI, D., MEUNIER, F., BREEN, J., & BURCH, R. Spectrokinetic investigation of reverse water-gas-shift reaction intermediates over a Pt/CeO₂ catalyst. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 108, 2004.
- GÓMEZ, D.; COLLINS, S.; CONCEPCIÓN, P.; JIMÉNEZ, R.; KARELOVIC, A. Elucidating the promotional effect of ultra-low Zn content on Cu for CO₂ hydrogenation to methanol. **Journal of Catalysis**, v. 427,2023.
- GONZÁLEZ-CASTAÑO, M.; GONZÁLEZ-ARIAS, J.; BOBADILLA, L.F.; RUÍZ-LÓPEZ, E.; ODRIÓZOLA, J.A.; ARELLANO-GARCÍA, H. In-situ DRIFTS steady-state study of CO₂ and CO methanation over Ni-promoted catalysts. **Fuel**, v.338, 2023.
- GRABOW, L.C.; MAVRIKAKIS, M. Mechanism of methanol synthesis on Cu through CO₂ and CO hydrogenation. **ACS Catal**, 2011.
- GUNASEKAR, G.H.; PARK, K.; JUNG, K.D.; YOON, S. Recent developments in the catalytic hydrogenation of CO₂ to formic acid/formate using heterogeneous catalysts. **Inorganic Chemistry Frontiers**, v. 3, p. 882–895, 2016.

GUNUGUNURI, K.R.; KAPILA, G.; BOOLCHAND, P.; JUNHANG, D.; PANAGIOTS, G.S. High temperature water gas shift reaction over nanocrystalline copper codoped-modified ferrites. **J. Phys.chem**, v.115, 2001.

HENRIK, K.; STANKO, H.; JANEZ, L. Kinetics of the water-gas shift reaction over nanostructure copper-ceria catalysts. **Applied catalysis**, v. 63, p.194-200, 2006

HOLDER, C.F.; MORSE, J.R.; BARBOUN, P.M.; SHABAEV, A.R.; Wu, BALDWIN, J.W.; WILLAUER, H. D. Evaluating metal oxide support effects on the RWGS activity of Mo₂C catalysts††Electronic supplementary information (ESI) available. **Catalysis Science & Technology**, v. 13, n. 9, p. 2685-2695, 2023.

INTERNATIONAL ENERGY AGENCY. **IEA**, 2020. Disponível em: <<https://www.iea.org/publications/freepublications/publication/key-world-energy-tatistics-2015.html>.> Acesso em: Maio de 2020

JADHAV, S.G.; VAIDYA, P.D.; BHANAGE, B.M.; JOSHI, J. Catalytic carbon dioxide hydrogenation to methanol: A review of recent studies. **Chemical engineering research and design**, v. 92, 2014.

JANGAM, A.; DAS, S.; DEWANGAN, N.; HONGMANOROM, P.; HUI, W.M.; KAWI, S. Conversion of CO₂ to C₁ chemicals: Catalyst design, kinetics and mechanism aspects of the reactions. **Catalysis Today**, v.358, p. 3-29, 2020.

JOO, O.S.; JUNG, K.D.; MOON, I.; ROZOVSKII, A.Y.; LIN, G.I.; HAN, S.H.; UHM, S.J. Carbon Dioxide Hydrogenation To Form Methanol via a Reverse-Water-Gas-Shift Reaction (the CAMERE Process). **Ind. Eng. Chem. Res**, v.38, 1999.

JOO, O.S.; JUNG, K.D.; YONSOO, J. **Studies in Surface Science and Catalysis: CAMERE Process for methanol synthesis from CO₂ hydrogenation**. 7ª Edição, Elsevier, v.153, p. 67-72, 2004.

KAISER,P.; UNDE, R.B.; KERN,C.; JESS, A. Production of Liquid Hydrocarbons with CO₂ as Carbon Source based on Reverse Water-Gas Shift and Fischer-Tropsch Synthesis. **Chem. Ing. Tech**, v.85, p. 489–499, 2013.

KIM, C.; YOO, C.J.; OH, H.S.; MIN, B.K.; LEE, U. Review of carbon dioxide utilization technologies and their potential for industrial application. **Journal of CO₂ Utilization**, v. 65, 2022.

KIM, D.H.; HAN, S.W.; YOON, H.S.; KIM, Y.D. Reverse water gas *shift* reaction catalyzed by Fe nanoparticles with high catalytic activity and stability. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 23, p. 67–71, 2015.

KLIER, K.; CHATIKAVANIJ, V.; HERMAN, R.G.; SIMMONS, G.W. Catalytic synthesis of methanol from CO H₂. IV. The effects of carbon dioxide. **J. Catal.**, v. 74, p.343–360, 1982

KONSOLAKIS, M.; LYKAKI, M.; STEFA, S.; CARABINEIRO, S.A.C.; VARVOUTIS, G.; PAPISTA, E.; MARNELLOS, G.E. CO₂ Hydrogenation over Nanoceria-Supported Transition Metal Catalysts: Role of Ceria Morphology (Nanorods versus Nanocubes) and Active Phase Nature (Co versus Cu). **Nanomaterials**, v.9, 2019.

KOPAC, D.; LIKOZAR, B.; HUS, M. How Size Matters: Electronic, Cooperative, and Geometric Effect in Perovskite-Supported Copper Catalysts for CO₂ Reduction. **ACS Catal.** V. 10, p. 4092-4102, 2020

LEVALLEY A, T.L.; RICHARD A, A.R.; FAN, M. The progress in water gas shift and steam reforming hydrogen production technologies e A review. *International journal of hydrogen energy*, v.39, 2014

LEE, J.S.; Lee, K.H.; Lee, S.Y.; Gul K.Y. A comparative study of methanol synthesis from CO₂/H₂ and CO/H₂ over a Cu/ZnO/Al₂O₃ Catalyst. **J. Catal.**, v.144, p. 414–424,1993.

LIMIN, Z.; YANYAN, L.; SHULING, L.; HUANHUAN, Z.; XIANLI, W.; RUOFAN S.; TAO, L.; JIE, G.; KANG, S.; BAOJUN, L.; JIANCHUN, J. For more and purer hydrogen-the progress and challenges in water gas shift reaction. **Journal of Energy Chemistry**, v. 83, p. 363-396, 2023.

LINO, A.V.P.; VIEIRA, L.H.; ASSAF, E.M.; ASSAF, J.M. Effects of the potassium incorporation in Fe–Ce–Zr based catalysts and activation condition in CO₂ hydrogenation to C₂/C₃ olefins at atmospheric pressure. **International Journal of Hydrogen Energy**, 2023.

LIU, H.; GAO, L. Preparation and Properties of Nanocrystalline α-Fe₂O₃-Sensitized TiO₂ Nanosheets as a Visible Light Photocatalyst. **J. Am. Ceram. Soc.**,v. 89, n. 1, p. 370–373, 2006.

LIU, H.; ZHAO, C.; WANG, L. Mesoporous Ni-CeO₂ catalyst with enhanced selectivity and stability for reverse water-gas *shift* reaction. **Journal of chemical engineering of Japan**, v. 49, n. 2, p. 161-165, 2016.

LOILAND, J.A.; WULFERS, M.J.; MARINKOVIC, N.S.; LOBO, R.F. Fe/γ-Al₂O₃ and Fe–K/γ-Al₂O₃ as reverse water-gas *shift* catalysts. **Catal. Sci. Technol**, v.6, p. 5267–5279, 2016.

LU, B.; QUAN, F.; SUN, Z.; JIA, F.; ZHANG, L. Photothermal reverse-water-gas-shift over Au/CeO₂ with high yield and selectivity in CO₂ conversion. **Catalysis Communications**, v. 129, 2019.

LU, B.; ZHANG, T.; ZHANG, L.; XU, Y.; ZHANG, Z.; WU, F.; LI, X, LUO,C. Promotion effects of oxygen vacancies on activity of Na-doped CeO₂

catalysts for reverse water gas shift reaction. **Applied Surface Science**, v. 587, 2022.

MA, J.; SUN, N.; ZHANG, X.; ZHAO, N.; XIAO, F.; WEI, W.; SUN, Y. A short review of catalysis for CO₂ conversion. **Catalysis Today**, v.148, p. 221-231, 2019

MARTIN, O.; MONDELLI, C.; CERVELLINO, A.; FERRI, D.; CURULLA-FERR´E, D.; P´EREZ-RAM´IREZ, J. Operando Synchrotron X-ray Powder Diffraction and Modulated-Excitation Infrared Spectroscopy Elucidate the CO₂ Promotion on a Commercial Methanol. **Synthesis Catalyst**, 2016.

MARTIN, O.; P´EREZ-RAM´IREZ, J. New (revisited) insights into the promotion of methanol synthesis catalysts by CO₂. **Catal. Sci. Technol**, v. 3, 2013.

MARTINEZ, G. A.L. “**S´ıntese de nanop´articulas magn´eticas com elevada magnetiza¸o de satura¸o e estabilidade qu´ımica.**” Disserta¸o apresentada ao Instituto de Qu´ımica de São Carlos da Universidade de São Paulo como parte dos requisitos para obten¸o do t´ıtulo de mestre em Qu´ımica. São Carlos, p´agina 25, 2013.

MERKOURI, L.P.; SACHE, E.; PEREZ, L.P.; DUYAR, M.S.; REINA, T.R. Versatile Ni-Ru catalysts for gas phase CO₂ conversion: Bringing closer dry reforming, reverse water gas shift and methanation to enable end-products flexibility. **Fuel**, v.315, 2022.

MIKKELSEN, M.; JORGENSEN, M.; KREBS, F. The teraton challenge. A review of fixation and transformation of carbon dioxide. **Energy & Environmental Science**, v. 3, n.1, p. 43-81, 2010

MORENO, ESTEBAN LOPEZ. **Propriedades de catalisadores de cobre suportado em aluminato de zinco sob a rea¸o de shift.** Salvador, SSA: 1996. Originalmente apresentada como disserta¸o de mestrado, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 1996.

NATESAKHAWAT, S.; WANG, X.; ZHANG, L.; OZKAN, U. Development of Chromium-free-based catalysts for high-temperature water-gas *shift* reaction. **Journal of molecular catalysis A: Chemical**, v.260, p.82-94, 2006.

NATIONAL OCEANIC AND ATMOSPHERIC ADMINISTRATION. **NOAA**, 2023. Dispon´ıvel em: <https://www.noaa.gov/> . Acesso em: Dezembro de 2023.

NI, W.; ZENG, M.; WANG, K.; LIN, Y.; ZHANG, Z.; DAI, W.; FU, X. Photo-thermal catalytic reverse water gas shift reaction over Pd/MaZrOx (M=Sr, SrMn) catalysts driven by "Cycle-double sites". **Journal of CO₂ Utilization**, v. 69, 2023

NIELSEN, N.D.; SMITSHUYSEN, T.E.L.; DAMSGAARD, C.D.; JENSEN, A.D.; CHRISTENSEN, J.M. Characterization of oxide-supported Cu by infrared measurements on adsorbed CO. **Surf. Sci**, v. 703, 2021.

NIELS, N. D., JENSEN, A. D., & CHRISTENSEN, J. M. The roles of CO and CO₂ in high pressure metanol synthesis over Cu-based catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 393, p. 324-334, 2021

NING, W.; WANG, T.; CHEN, H.; YANG, X.; JIN, Y. The effect of Fe₂O₃ crystal phases on CO₂ hydrogenation. **Plos one**, 2017.

NOBUHIRO, I.; KENJI, H.; KIYOTAKA, N.; ATSUSHI, F. Selective synthesis of carbon monoxide via formates in reverse water-gas *shift* reaction over alumina-supported gold catalyst. **Journal of Energy Chemistry**, v. 25, n. 2, p. 306-310, 2016.

OKEMOTO, A.; HARADA, M.R.; ISHIZAKA, T.; HIYOSHI, N.; SATO, K. Catalytic performance of MoO₃/FAU zeolite catalysts modified by Cu for reverse water gas *shift* reaction. **Applied Catalysis A: General**, v. 592, 2020.

PANARITIS, C.; YAN, S.; COUILLARD, M.; BARANOVA, E.A. Electrochemical study of the metal-support interaction between FeOx nanoparticles and cobalt oxide support for the reverse water gas shift reaction. **Journal of CO₂ Utilization**, v. 56, 2022.

PAPARO, A.; OKUDA, J. Carbon dioxide complexes: Bonding modes and synthetic methods. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 334, p. 136-149, 2017.

PEINADO, C.; LIUZZI, D.; SANCHÍS, A.; PASCUAL, L.; PEÑA, M.A.; BOON, J.; ROJAS, S. In Situ Conditioning of CO₂-Rich Syngas during the Synthesis of Methanol. **Catalysts**, v.11, 2021.

PÉREZ, P.L.; BAIBARS, F.; LE SACHE, E.; GARCIA, H.A.; GU, S.; REINA, T.R. CO₂ valorisation via Reverse Water-Gas *Shift* reaction using advanced Cs doped Fe-Cu/Al₂O₃ catalysts. **Journal of CO₂ Utilization**, v. 21, p. 423–428, 2017.

PETRIELLI, Fernanda Almeida da Silva. **Viabilidade técnica e econômica da utilização comercial das conchas de ostras descartadas na Localidade do ribeirão da ilha, Florianópolis, Santa catarina**. Florianópolis, SC: 2007. Originalmente apresentada como dissertação de mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2008.

PRADEEP, A.; CHANDRASEKARAN, G. FTIR study of Ni, Cu and Zn substituted nano-particles og MgFe₂O₄. **Materials letters**, v.60, p. 371-374,2006

QUERIDO, A.R.; GONÇALVES, L.P.L.;KOLEN'KO, Y.V.;PEREIRA, M.F.R.; SOARES, O.S.G.P. Enhancing the performance of Cu catalysts for the reverse water-gas shift reaction using N-doped CNT-ZnO composite as support††Electronic supplementary information (ESI) available. **Catalysis Science & Technology**, v. 13, n. 12, p. 3606-3613, 2023.

REBOUÇAS, Esmeraldo Fábio Argolo. **Ferritas de magnésio dopadas com cobre e alumínio para a reação de DeSOx**. Originalmente apresentada como tese de doutorado, Universidade Federal da Bahia, Salvador, p. 73, 2015.

REN, M.; ZHANG, Y.; WANG,X.; QIU, H. Catalytic Hydrogenation of CO₂ to Methanol: A Review. **Catalysts**, v.203, 2022.

RHODES, C.; HUTCHINGS, G.J.; WARD, A.M. Water gas shift reaction: finding the mechanistic boundary. *Catalyst today*, v.23, p. 43-58, 1995

SAMIMI, F.; KARIMIPOURFARD, D.; RAHIMPOUR, M.R. Green methanol synthesis process from carbon dioxide via reverse water gas *shift* reaction in a membrane reactor. **Chemical Engineering Research and Design**, v.140, p.44-67, 2018.

SATILMIŞ, H.; ACAR, M.; AYDIN, R.; AKKAYA, A.; KAHVECI, O.; ŞAHİN, B.; AYYILDIZ, E. Cd-supported CuO-ZnO binary oxide thin films: Synthesis, microstructural, and optoelectronic properties. **Optical Materials**, v.148, 2024.

SCHMAL, M. **Catálise heterogênea**. 1ª ED: Synergia, Rio de Janeiro, 2011.

SENGUPTA, S.; JHA, A.; SHENDE, P.; MASKARA, R.; DAS, A.K. Catalytic performance of Co and Ni doped Fe-based catalysts for the hydrogenation of CO₂ to CO via reverse water-gas *shift* reaction. **Journal of environmental chemical engineering**, v. 7, 2019.

SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F.J. **Fundamentos de química analítica**. 8 Sao Paulo: Cengage Learning, 2009.

SRINIVASAN,T.T.;SRIVASTAVA,C.M.; VENKATARAMANI, N.; PATNI, M.J. Infrared absorption in spinel ferrites. **Bullen of material Science**, v.96, p. 1063-1067, 1984.

SU, X.; YANG, X.; ZHAO, B.; HUANG, Y. Designing of highly selective and high-temperature durable RWGS heterogeneous catalysts: recente advances and the future directions. **Journal of energy chemistry**, 2017.

THOMMES, M.; KANEKO, K.; NEIMARK, A.V.; OLIVIER, J.P.; RODRIGUEZ-REINOSO, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K.S.W. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, v. 87, n. 9–10, p. 1051–1069, 1 out. 2015.

TOMIC,E.A.;BERNARD, J.L. 1962. Spectrophotometric Determination of Copper with Ethylenediamine. **Analytical chemistry**, v. 34, n. 6, 1962.

TUNYASITIKUN, Papawin. **Methanol synthesis via hydrogenation of mixed CO/CO₂ over Mn modified CU/ ZNO/AL₂O₃ catalyst**. Chulalongkorn University Theses and Dissertations (Chula ETD), 2020

VILLORA-PICÓ, J.J.; GONZÁLEZ-ARIAS,J.; PASTOR-PÉREZ, L.; ODRIOZOLA, J.A.; REINA, T.R. A review on high-pressure heterogeneous catalytic processes for gas-phase CO₂ valorization. **Environmental Research**, v.240, 2024

WANG, W.; WANG, S.; MA, X.; GONG, J. Recent advances in catalytic hydrogenation of carbon dioxide. **Chemical Society Reviews**, v. 40, n.7, p. 3703–3727, 2011.

WANG, X.; HONG, Y.; SHI, H.; SZANYI, J. Kinetic modeling and transient DRIFTS–MS studies of CO₂ methanation over Ru/Al₂O₃ catalysts. **Journal of Catalysis**, v.343, 2016.

XIAOJING, C.; YEQUAN, L.; WENJUN, Y.; YANFENG, X.; YANGANG, M.; JIAMEI, L.; XIAOQING, G.; HE, Z.; SHANHUI, Z.; YULAN, N.; TIANSHENG, D. Enhancing methanol selectivity of commercial Cu/ZnO/Al₂O₃ catalyst in CO₂ hydrogenation by surface silylation. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 339,2023.

XU, L.; SHI, C.; CHEN, B.; ZHAO, Q.; ZHU, Y.; GIES, H.; XIAO, F.; DE VOS, D.; YOKOI, T.; BAO, X.; KOLB, U.; FEYEN, M.; MAURER, S.; MOINI, A.; MÜLLER, U.; ZHANG, W. Improvement of catalytic activity over Cu–Fe modified Al-rich Beta catalyst for the selective catalytic reduction of NO_x with NH₃. **Microporous and Mesoporous Materials**, V. 236, p. 211-217. 2016.

XU, M.; CAO, C.; XU, J. Understanding kinetically interplaying reverse water-gas shift and Fischer-Tropsch synthesis during CO₂ hydrogenation over Fe-based catalysts. **Applied Catalysis A**, v. 641,2022.

YADAV, M.; BASHEER, H.S.; AGFALVI, A.; Abrah amn, K.B.; KISS, J.; HALASI, G.; SAPI, A.; KUKOVECZ, A.; KONYA, Z. Noble metals-deposited TiO₂ photocatalysts for photoreduction of CO₂: Exploration of surface chemistry and a reflection on the importance of wavelength dependence. **Applied Catalysis A, General**, v. 668, 2023

YANG, L.; PASTOR-PÉREZ, L.; VILLORA-PICO, J.J.; GU, S.; SEPÚLVEDA-ESCRIBANO, A.; REINA, T.R. CO₂ valorisation via reverse water-gas *shift* reaction using promoted Fe/CeO₂-Al₂O₃ catalysts: Showcasing the potential of advanced catalysts to explore new processes design. **Applied Catalysis A: General**, v. 593, 2020.

YANG, L.; PÉREZ, P.; GU, S.; ESCRIBANO, S.A.; REINA, T.R. Highly efficient Ni/CeO₂-Al₂O₃ catalysts for CO₂ upgrading via reverse water-gas *shift*. Effect of selected transition metal promoters. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 232 , p. 464–471, 2018.

YANG, Y.N.; HUANG, C.W.; NGUYEN, V.H.; WU, J.C.S. Enhanced methanol production by two-stage reaction of CO₂ hydrogenation at atmospheric pressure. **Catalysis Communications**, v. 162, 2022.

YU, XIANGLONG. **Grain Boundary in Oxide Scale During High-Temperature Metal Processing**, cap.4, 2017

WU, H.C.; CHEN, T.C.; WU, J.H.; PAO, C.W.; CHEN, C.S. Influence of sodium-modified Ni/SiO₂ catalysts on the tunable selectivity of CO₂ hydrogenation: Effect of the CH₄ selectivity, reaction pathway and mechanism on the catalytic reaction. **Journal of Colloid and Interface Science** v. 586, p. 514–527, 2021.

ZHANG, G.; J. LONG; X. WANG; Z. ZHANG; W. DAI; P. LIU; Z. LI; L. WU; X. FU. Catalytic role of Cu sites of Cu/MCM-41 in phenol hydroxylation. **Langmuir** v. 26, p.1362–1371, 2010.

ZHANG, Q.; PÉREZ, L.P.; JIN, W.; GU, S.; REINA, T.R. Understanding the promoter effect of Cu and Cs over highly effective β -Mo₂C catalysts for the reverse water-gas *shift* reaction. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 244, p. 889-898, 2019.

ZHANG, S.; WU,Z.;LIU, X.;HUA,K.; SHAO, Z.; WEI, B.; HUANG, C.; WANG, H.; SUN, Y. A Short review of recent advances in direct CO₂ hydrogenation to alcohols. **Top. Catal**, v. 64, p. 371–394, 2021.

ZHAO, Y.F.;YANG,Y.; MIMS,C.; PEDEN, C.H.F. ;LI,J.; MEI, D. Insight into methanol synthesis from CO₂ hydrogenation on Cu(1 1 1): complex reaction network and the effects of H₂O. **J. Catal.** , v. 281, p. 199–211, 2011.

ZHENG, X.; GUO, L.; LI, W.; CAO, Z.; LIU, N.; ZHANG, Q.; XING, M.; SHIN, Y.; GUO. Insight into the Mechanism of Reverse Water-gas *Shift* Reaction and Ethanol Formation Catalyzed by Mo₆S₈-TM Clusters. **Molecular Catalysis**, v. 439, p. 155-162, 2017.

ZHOU, G.; DAI, B.; XIE, H.; ZHANG, G.; XIONG, K.; ZHENG, X. CeCu composite catalyst for CO synthesis by reverse water–gas *shift* reaction: effect of Ce/Cu mole ratio, **Journal of CO₂ Utilization**, v. 21, p. 292–301, 2017.

ZHONG, J.;YANG, X.; WU, Z.; LIANG, B.;HUANG, Y.; ZHANG,T. State of the art and perspectives in heterogeneous catalysis of CO₂ hydrogenation to methanol, **Chem.Soc. Rev**, v.49, 2020

ZHU, M.; CHEN, Z.; SHEN, L.; FORD, M.E.; GAO, J.; XU, J.; WACHS, I.E.; HAN, Y.F. Probing the surface of promoted CuO-Cr₂O₃-Fe₂O₃ catalysts during CO₂ activation. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 271, 2020.

ZHUANG, Y.; CURRIE, R.; MCAULEY, K.B.; SIMAKOV, D.S.A. Highly-selective CO₂ conversion via reverse water gas *shift* reaction over the 0.5wt% Ru-promoted Cu/ZnO/Al₂O₃ catalyst. **Applied Catalysis A**, v. 575, p. 74–86, 2019.

APÊNDICE A- CARACTERIZAÇÃO DO CATALISADOR F₁₅C₁₀A^{SQ}

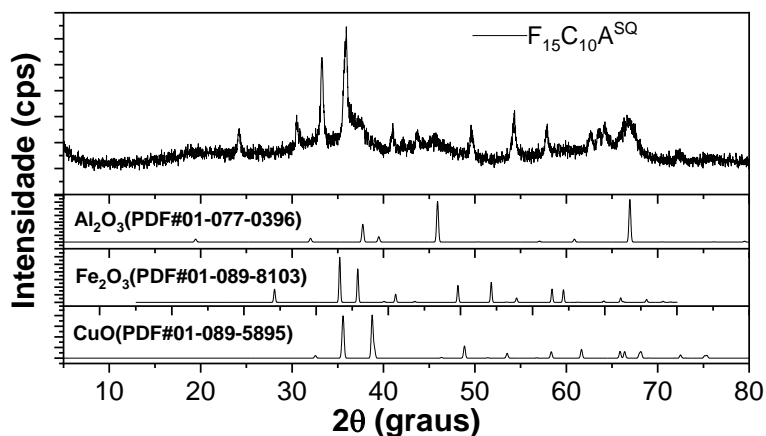


Figura A1. Difratoograma de raios X do catalisador F₁₅C₁₀A^{SQ}

Tabela A1. Composição de fases pelo método semiquantitativo do HighScore Plus® do catalisador F₁₅C₁₀A^{SQ}

Catalisador	Teor de fases (%)		
	Al ₂ O ₃ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	CuO (%)
F ₁₅ C ₁₀ A ^{SQ}	55	32	13

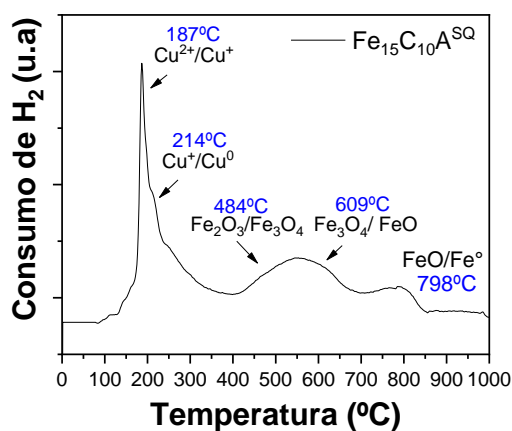


Figura A2. Perfil de TPR do catalisador F₁₅C₁₀A^{SQ}

APÊNDICE B- MÉTODO DE DETERMINAÇÃO ESPECTOFOTOMETRICA DO COBRE POR ETILENODIAMINA DESENVOLVIDO POR TOMIC E BERNARD (1962)

- *Etapa 1- Digestão da amostra*

Inicialmente foram pesados 50 mg de cada catalisador em triplicata. Essas amostras foram colocadas em um béquer, sob aquecimento em banho de areia. Foram adicionados 4 mL de água régia: 3 mL de ácido clorídrico (Merck, PA) + 1 mL de ácido nítrico (Merck, PA) até completa dissolução do Cu.



Figura B1. Digestão ácida dos catalisadores $C_{10}A^{CP}$ e $C_{10}Ce_5A^{SQ}$

- *Etapa 2- Diluição das amostras*

Em balões de 100mL as amostras dos catalisadores digeridos na etapa anterior foram diluídas em água deionizada + 5 mL de etilenodiamina (Merck, PA). A etilenodiamina forma um complexo de cor púrpura com o cobre que possibilita a análise por uV-VIS

- *Etapa 3 - Solução padrão de Cobre*

A solução padrão de cobre foi obtida pela dissolução ácida do cobre eletrolítico, conforme Figura B2. Foi adicionado ácido nítrico (Merck, PA), sob aquecimento até completa dissolução do cobre eletrolítico. Após dissolvido a solução foi diluída em um balão de 500 mL com água deionizada para se obter uma solução de 61,70 mg de Cu/mL.



Figura B2. Dissolução ácida do cobre eletrolítico

- *Etapa 4* - Solução de trabalho

A solução de trabalho foi obtida a partir da diluição da solução padrão de cobre da Etapa 3, afim de se obter uma solução de menor concentração de 1 mg de Cu/mL. Esta solução de menor concentração foi necessária para possibilitar a análise das amostras no equipamento ultravioleta visível UV-1800 da Shimadzu.

- *Etapa 5*- Curva de calibração

Em balões de 100 mL foram obtidas soluções de diferentes pontos da curva de calibração a partir da solução de trabalho da Etapa 4 com adição de 5 mL de etilenodiamina (Merck, PA). A curva de calibração foi construída de acordo com a Tabela B1.

Tabela B1. Curva de calibração

Pontos da curva	Concentração (mg.L ⁻¹)	Volume (mL)
1	0	0
2	5	0,5
3	10	1
4	20	2
5	50	5
6	70	7
7	100	10

- *Etapa 6:* Análise das soluções por uV-VIS

As soluções da curva de calibração e das amostras dos catalisadores foram analisadas no equipamento ultravioleta visível UV-1800 da Shimadzu. A quantificação do teor de CuO dos catalisadores foi determinada a partir da curva de calibração.

APÊNDICE C – MICROGRAFIAS DOS CATALISADORES

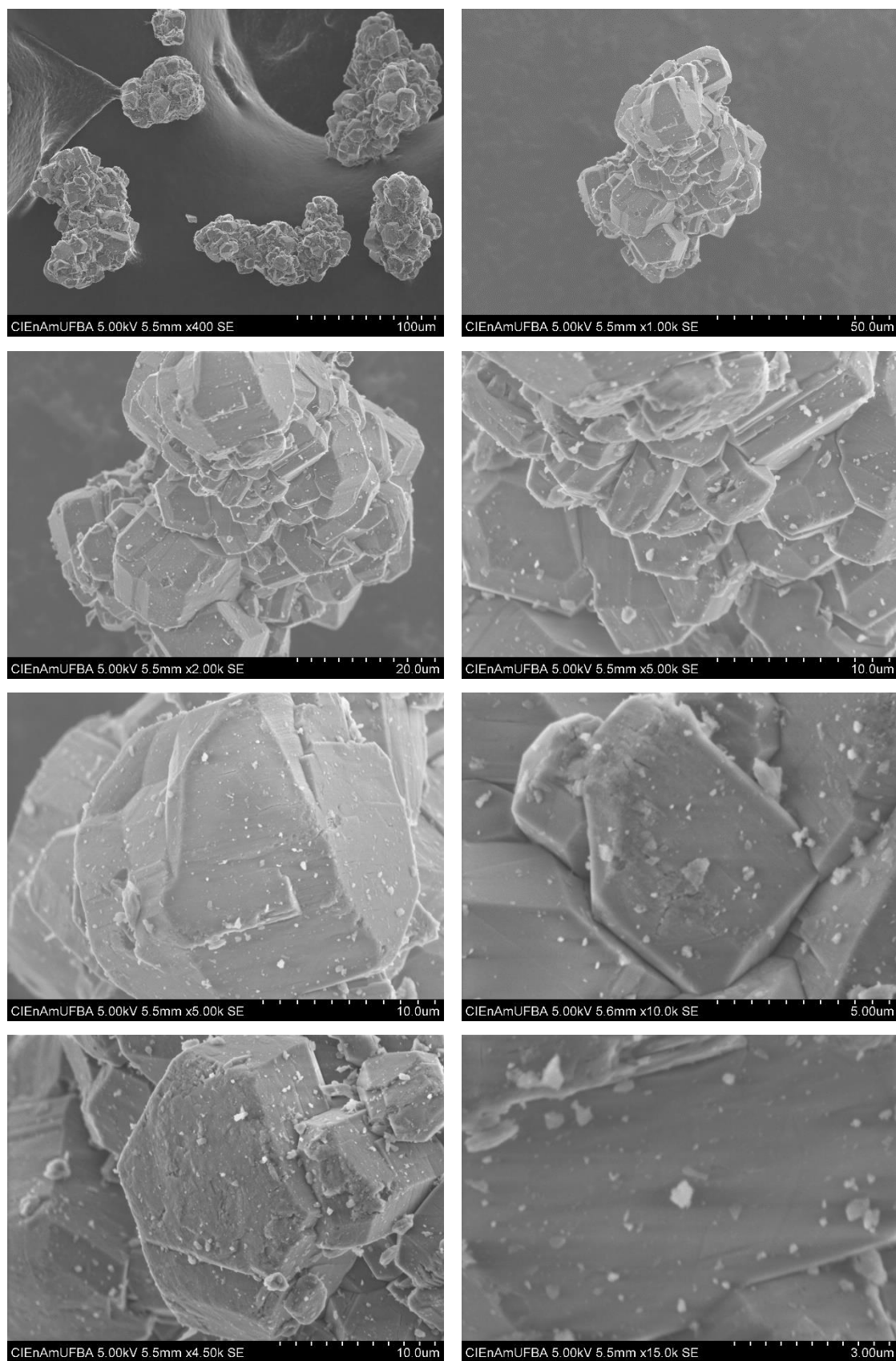


Figura C1. Micrografias $\text{Al}_2\text{O}_3^{\text{cal}}$

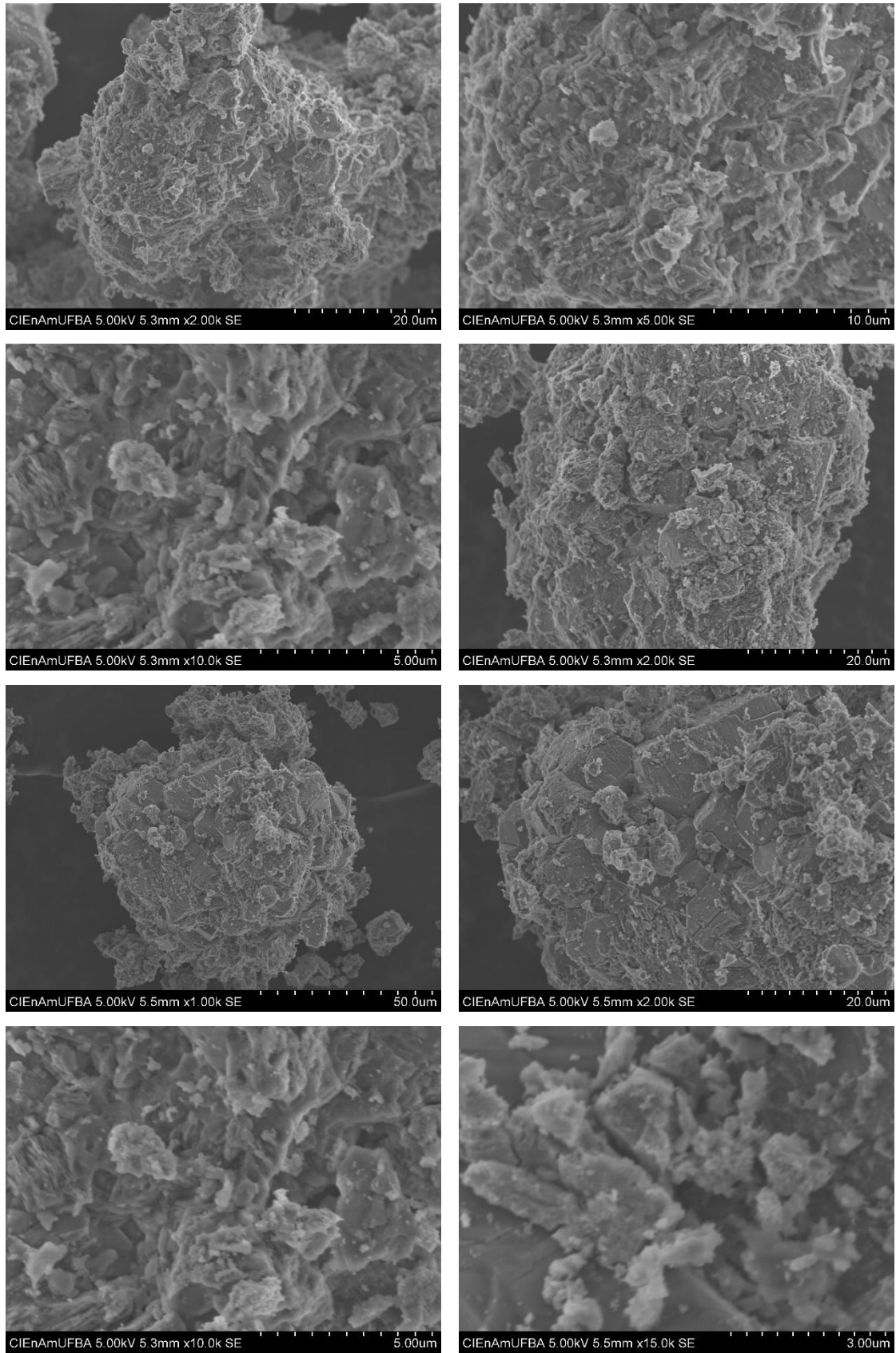


Figura C2. Micrografias $F_{15}A^{CP}$

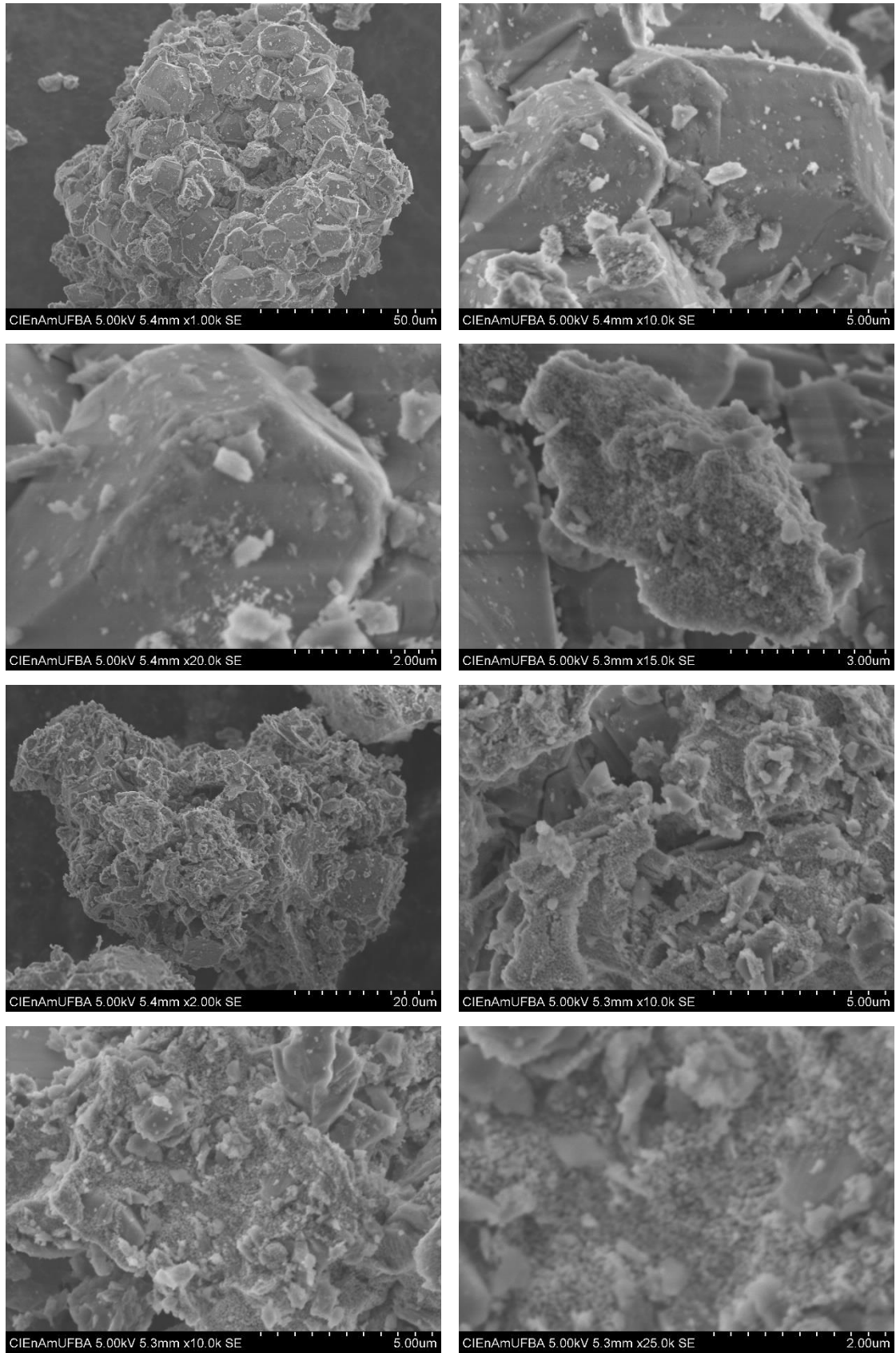


Figura C3. Micrografias $F_{15}C_5A^{CP}$

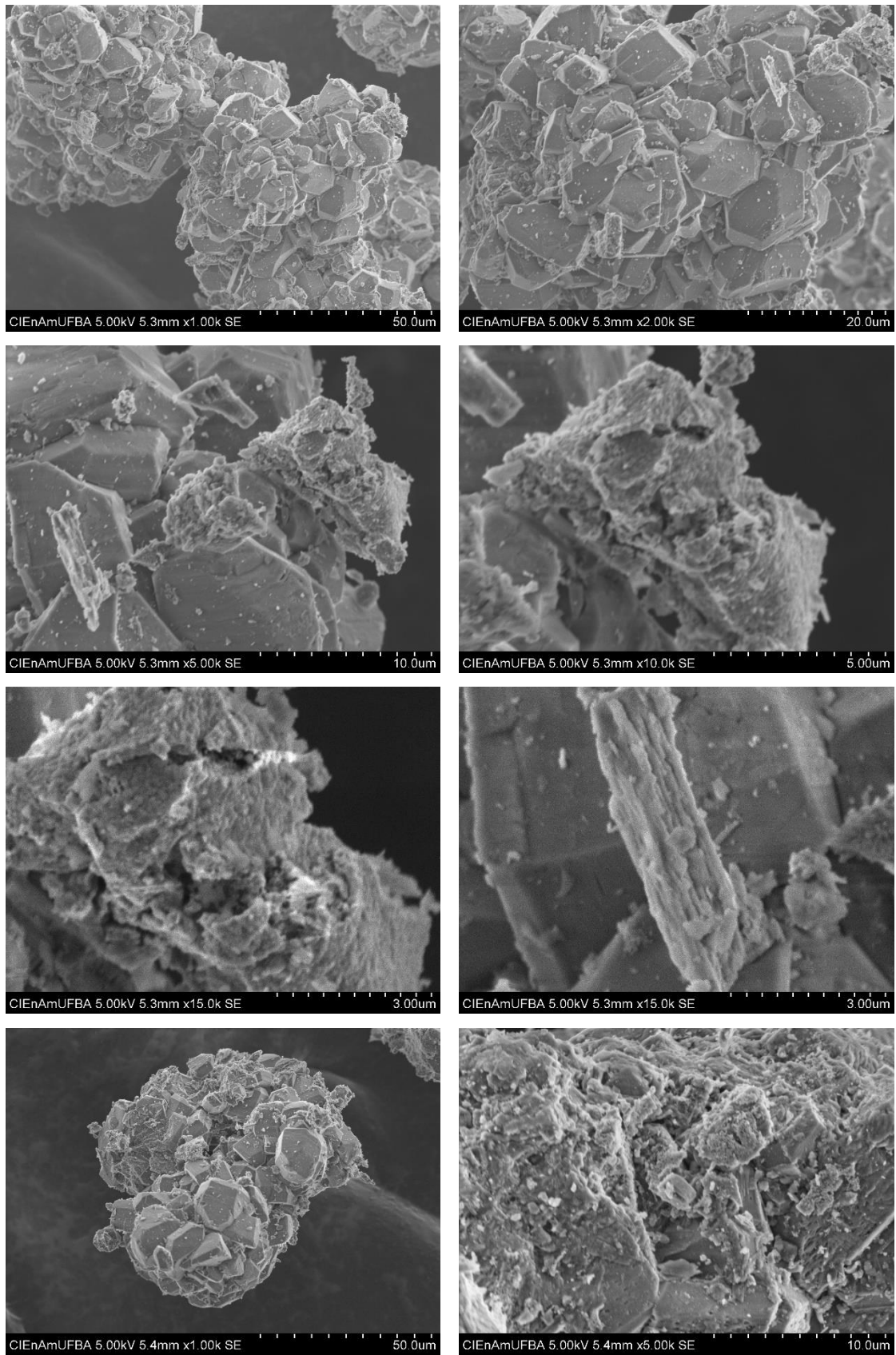


Figura C4. Micrografias $F_{15}C_{10}A^{CP}$

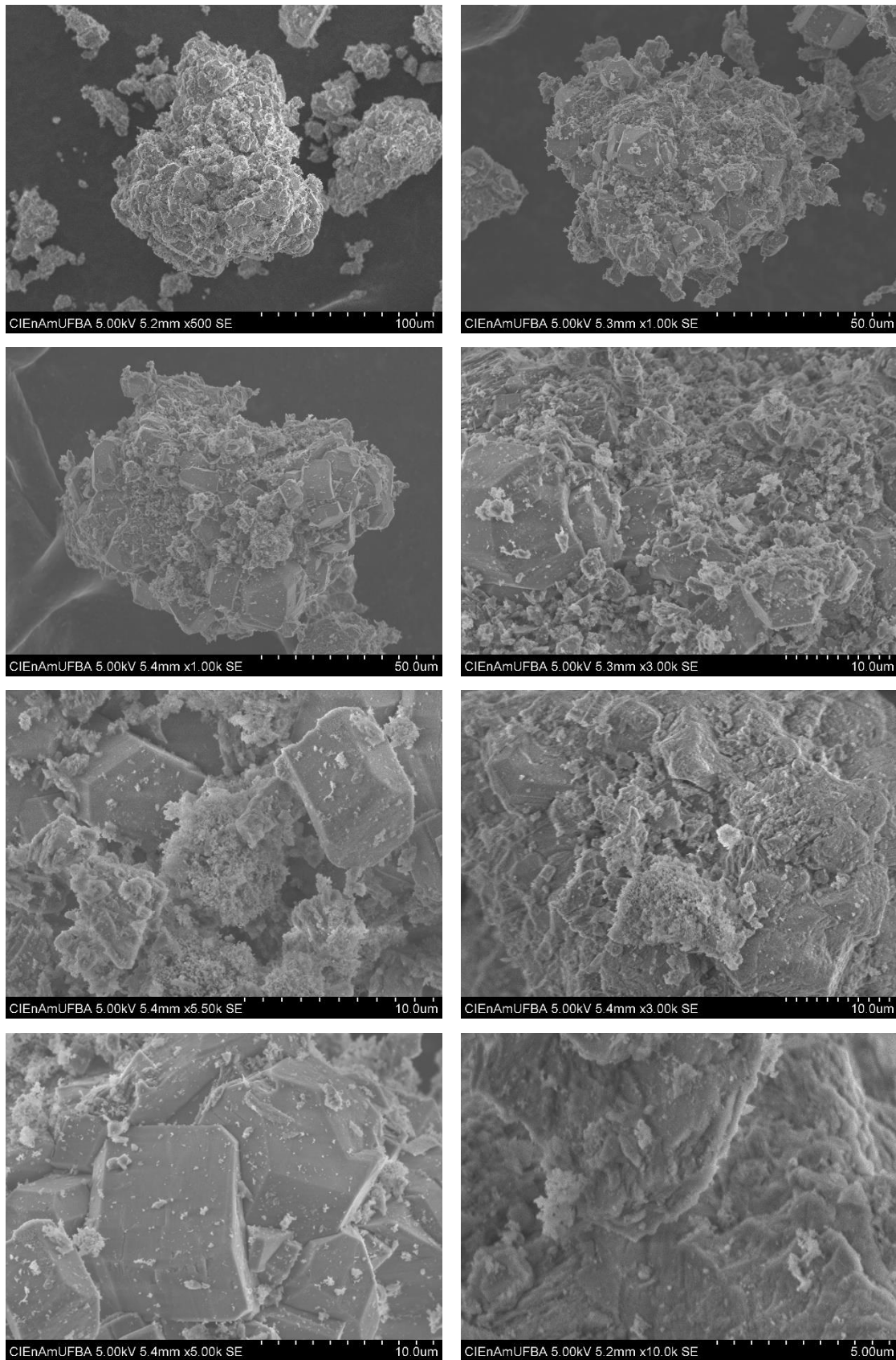


Figura C5. Micrografias $C_{10}A^{CP}$

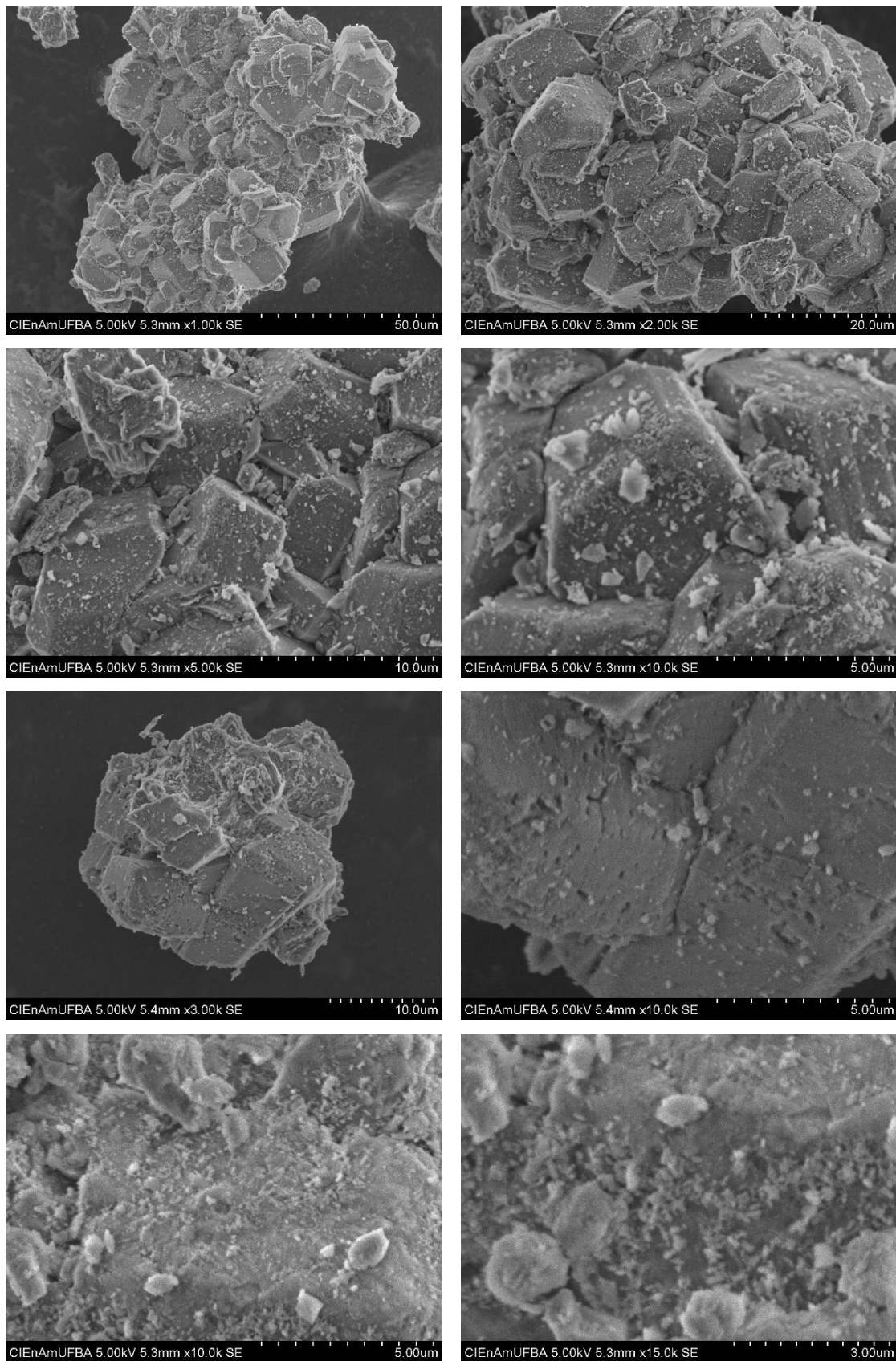


Figura C6. Micrografias Ce_5A^{SQ}

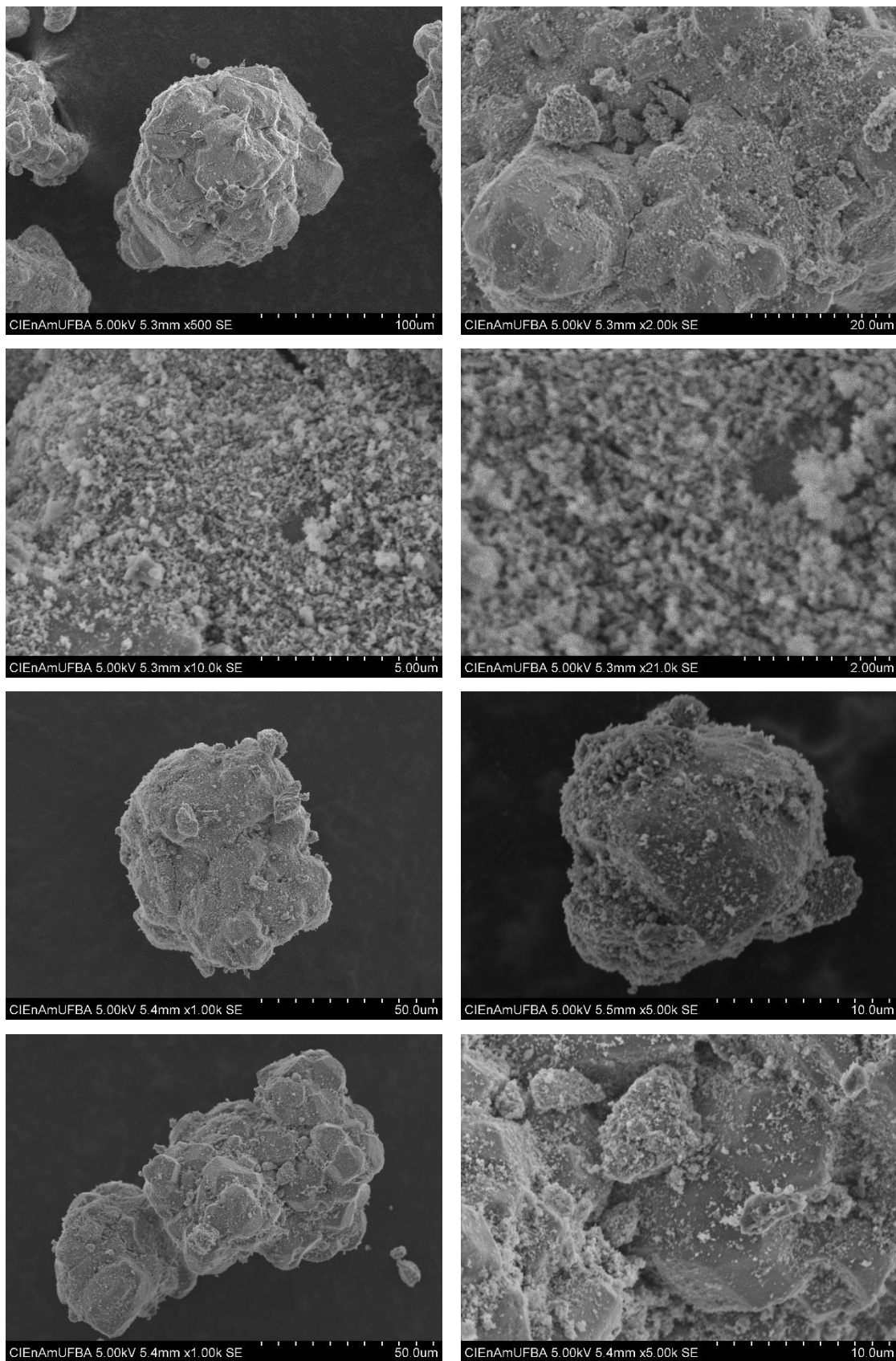


Figura C7. Micrografias $F_{15}Ce_5A^{SQ}$

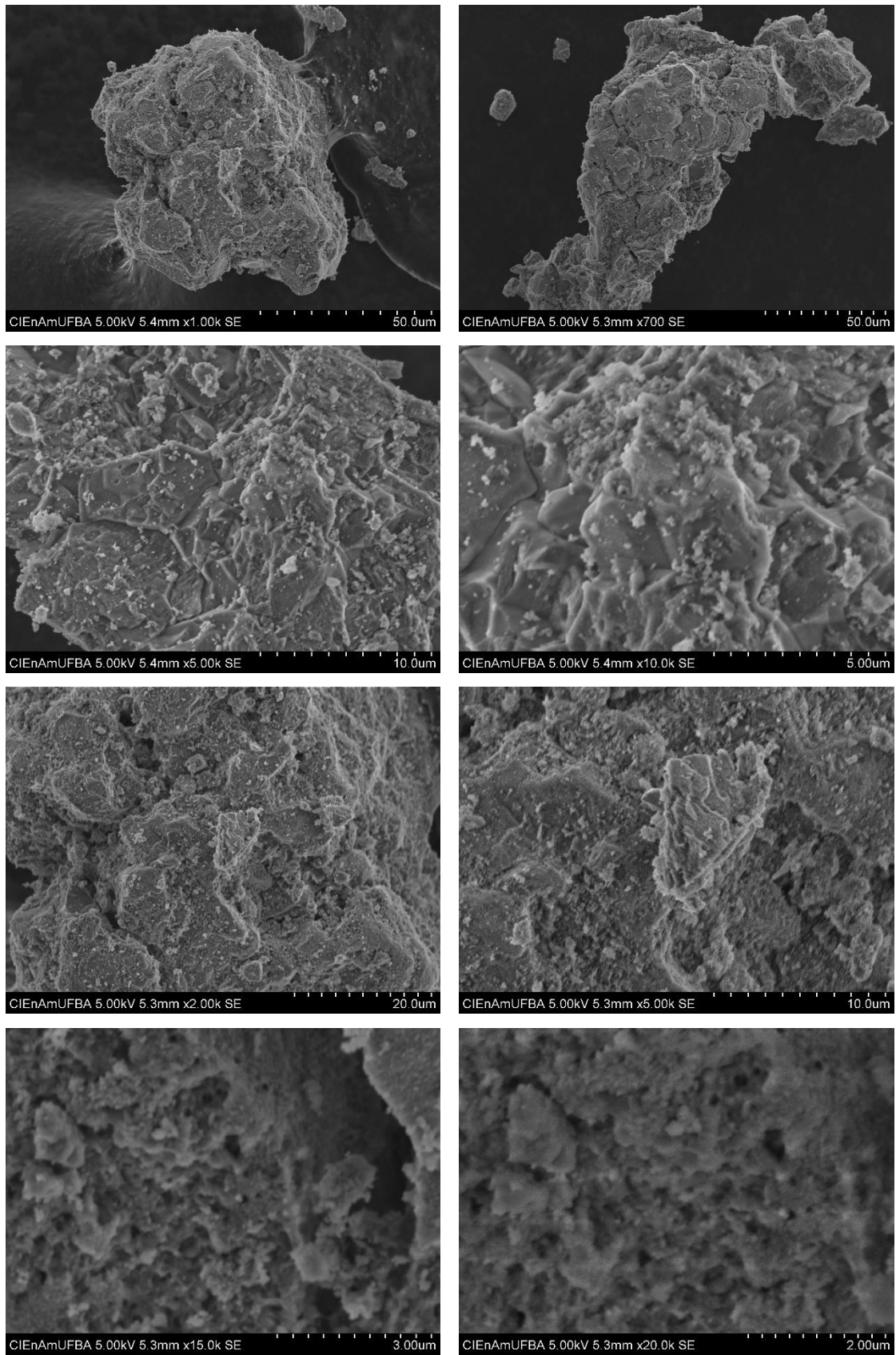


Figura C8. Micrografias $F_{15}C_5Ce_5A^{SQ}$

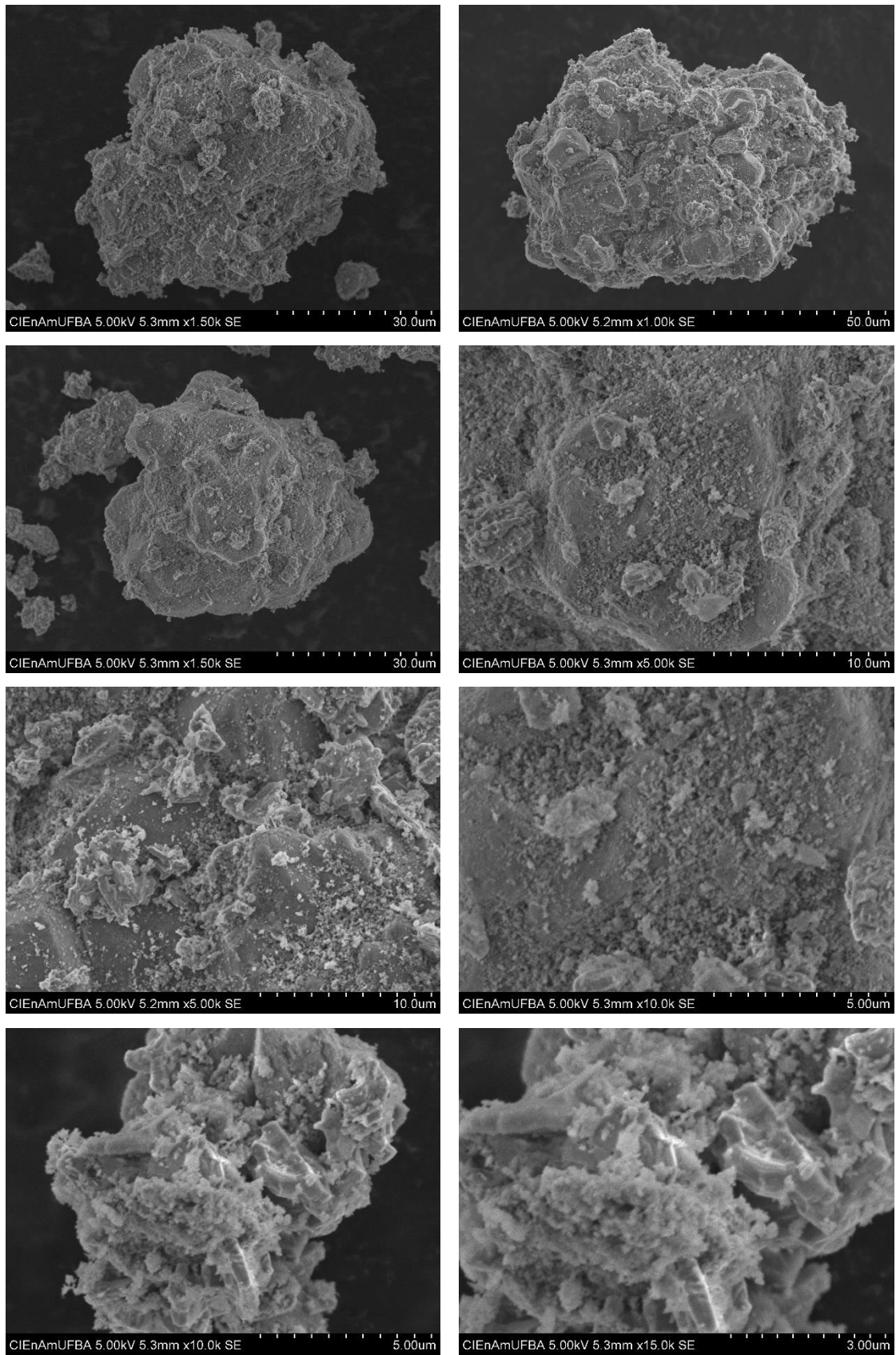


Figura C9. Micrografias $F_{15}C_{10}Ce_5A^{SQ}$

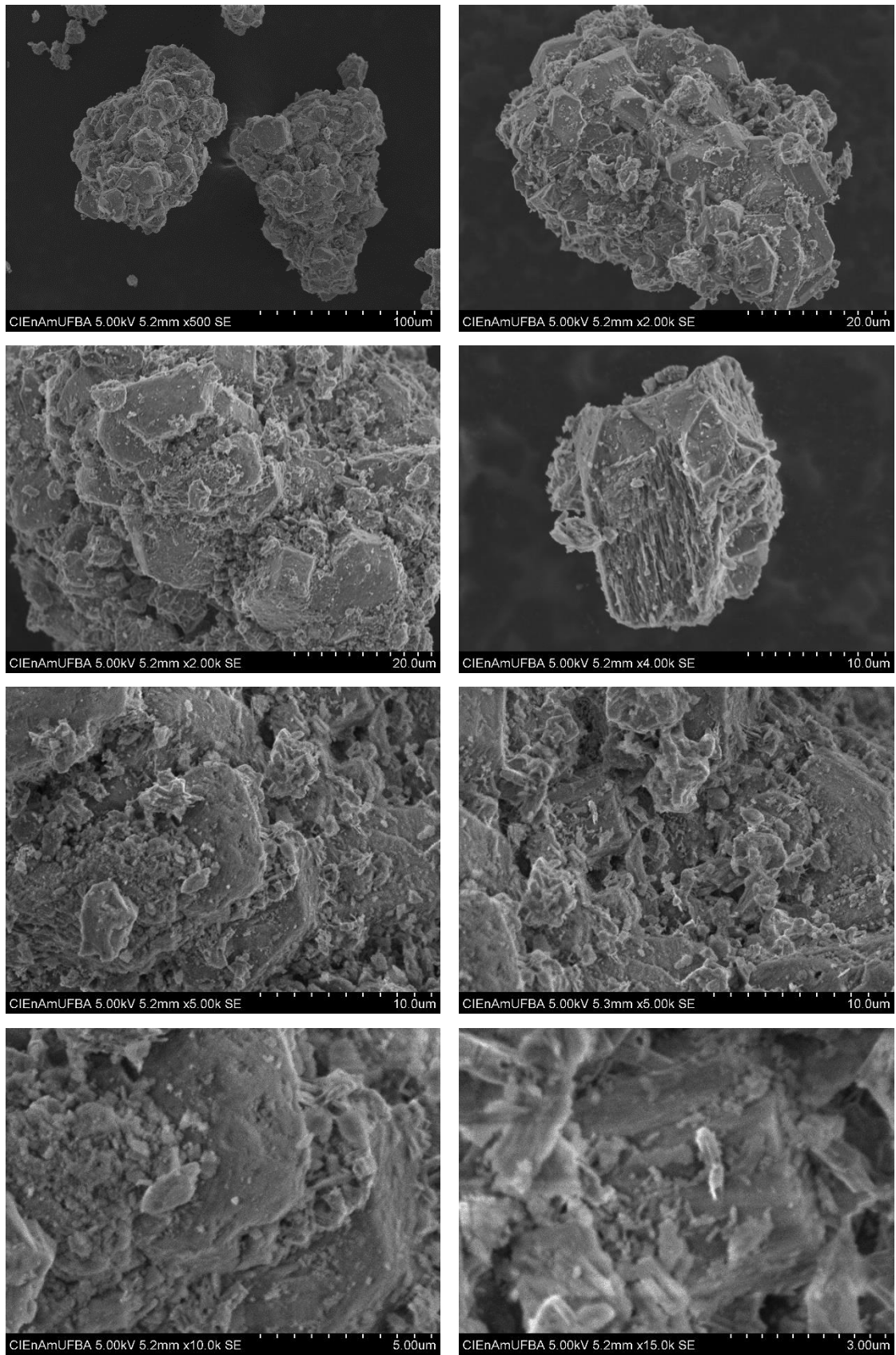


Figura C10. Micrografias $C_{10}Ce_5A^{SQ}$

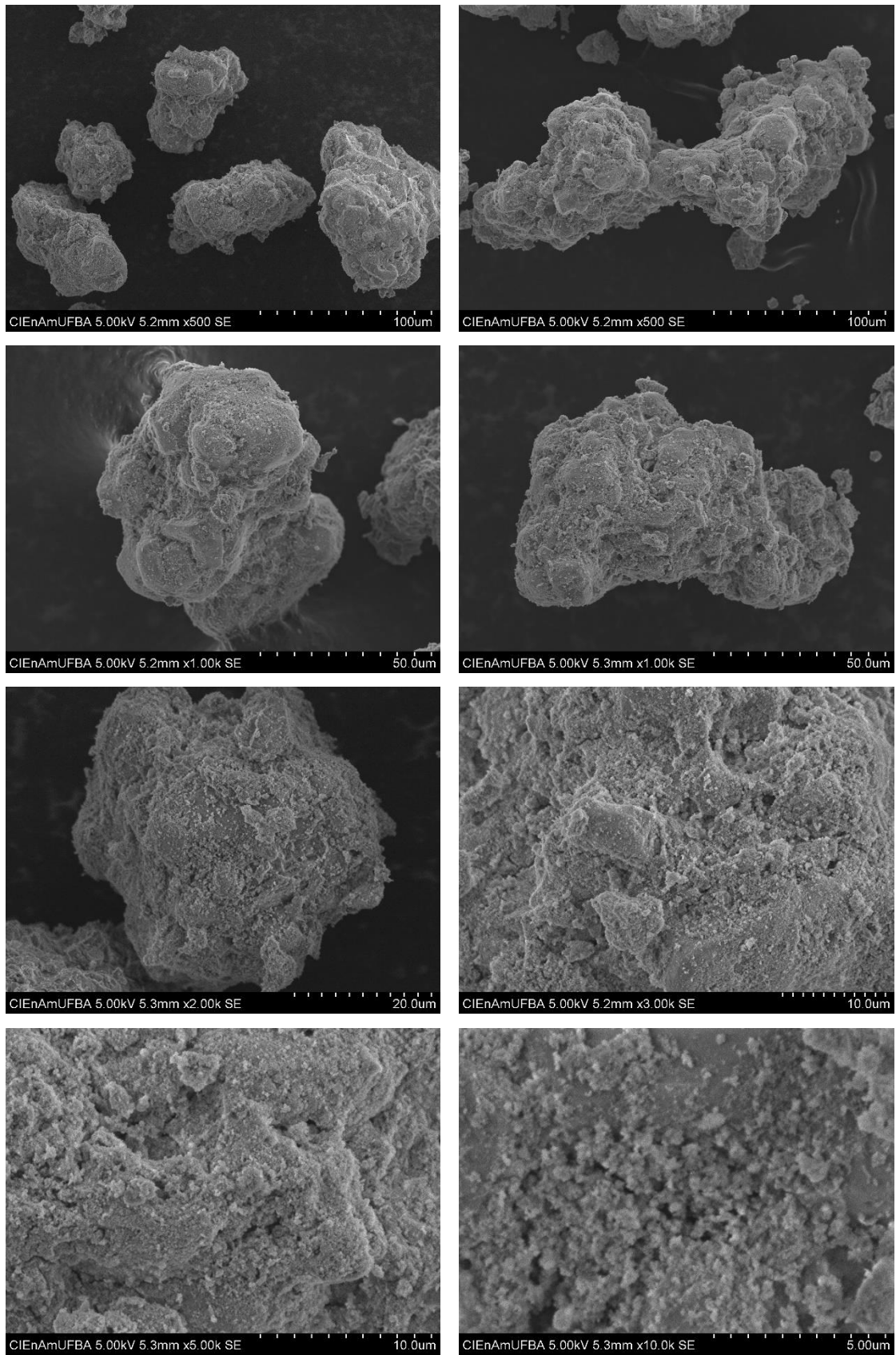


Figura C11. Micrografias $F_{15}C_5Ce_5A^{SM}$

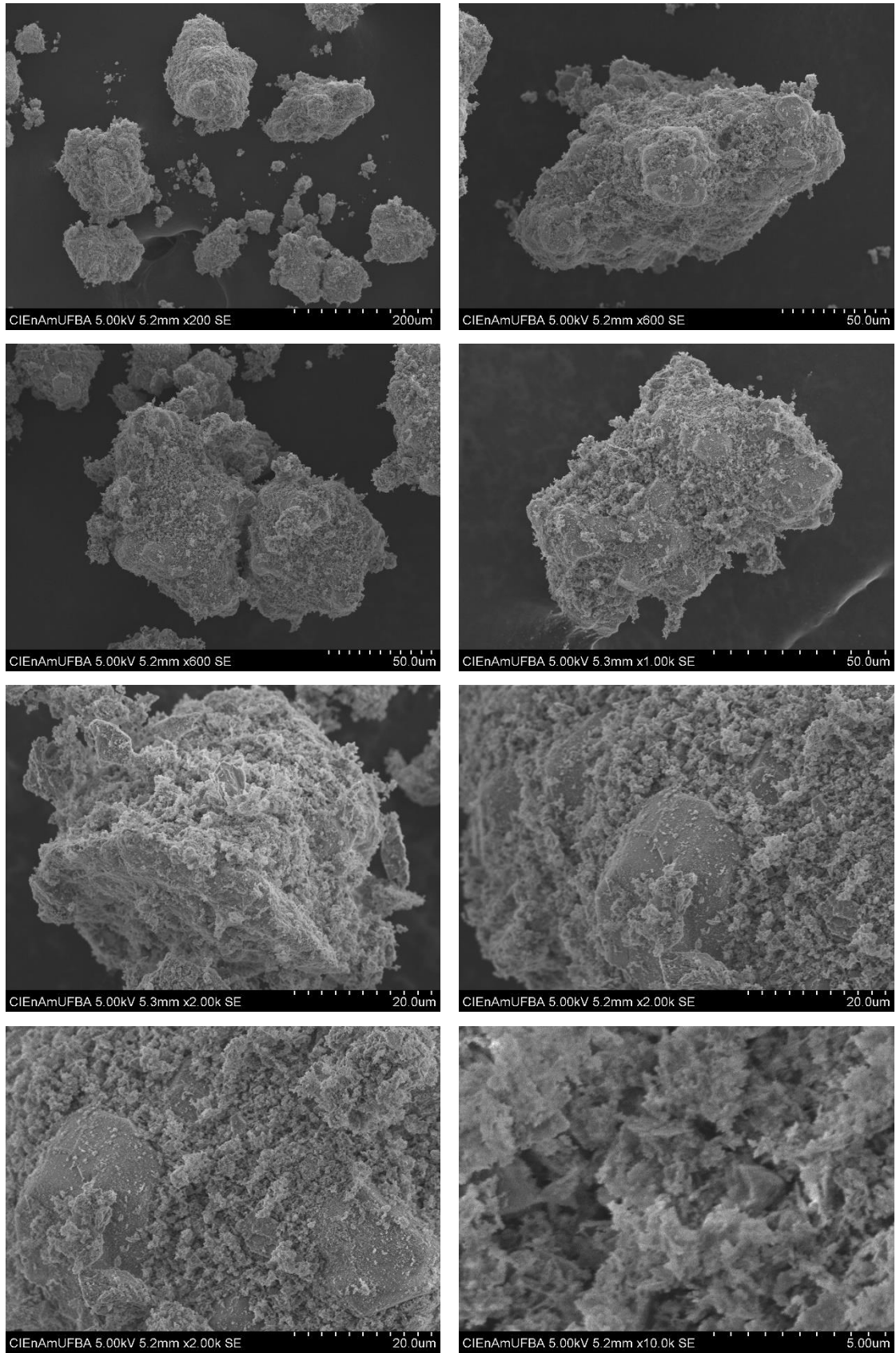


Figura C12. Micrografias $F_{15}C_{10}Ce_5A^{SM}$

APÊNDICE D- DENSIDADE TEÓRICA DOS CATALISADORES

Tabela D1. Densidade teórica dos catalisadores

Composição	Código	Densidade (g/cm³)
Al ₂ O ₃ (comercial)-calcinada	Al ₂ O ₃ ^{Cal}	0,9221
15%Fe ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃	F ₁₅ A ^{CP}	0,6883
15%Fe ₂ O ₃ -5%CuO/Al ₂ O ₃	F ₁₅ C ₅ A ^{CP}	0,9284
15%Fe ₂ O ₃ -10%CuO/Al ₂ O ₃	F ₁₅ C ₁₀ A ^{CP}	0,9189
10%CuO/Al ₂ O ₃	C ₁₀ A ^{CP}	0,8700
5%CeO ₂ -Al ₂ O ₃	Ce ₅ A ^{SQ}	0,8246
15%Fe ₂ O ₃ / CeO ₂ -Al ₂ O ₃	F ₁₅ Ce ₅ A ^{SQ}	0,9306
15%Fe ₂ O ₃ -5%CuO/ CeO ₂ -Al ₂ O ₃	F ₁₅ C ₅ Ce ₅ A ^{SQ}	1,0311
15%Fe ₂ O ₃ -10%CuO/ CeO ₂ -Al ₂ O ₃	F ₁₅ C ₁₀ Ce ₅ A ^{SQ}	1,0615
10%CuO/ CeO ₂ -Al ₂ O ₃	C ₁₀ Ce ₅ A ^{SQ}	0,9367
15%Fe ₂ O ₃ -5%CuO/ CeO ₂ -Al ₂ O ₃	F ₁₅ C ₅ Ce ₅ A SM	1,0602
15%Fe ₂ O ₃ -10%CuO/ CeO ₂ -Al ₂ O ₃	F ₁₅ C ₁₀ Ce ₅ A SM	0,9500

APÊNDICE E- MAPEAMENTO DAS MICROGRAFIAS

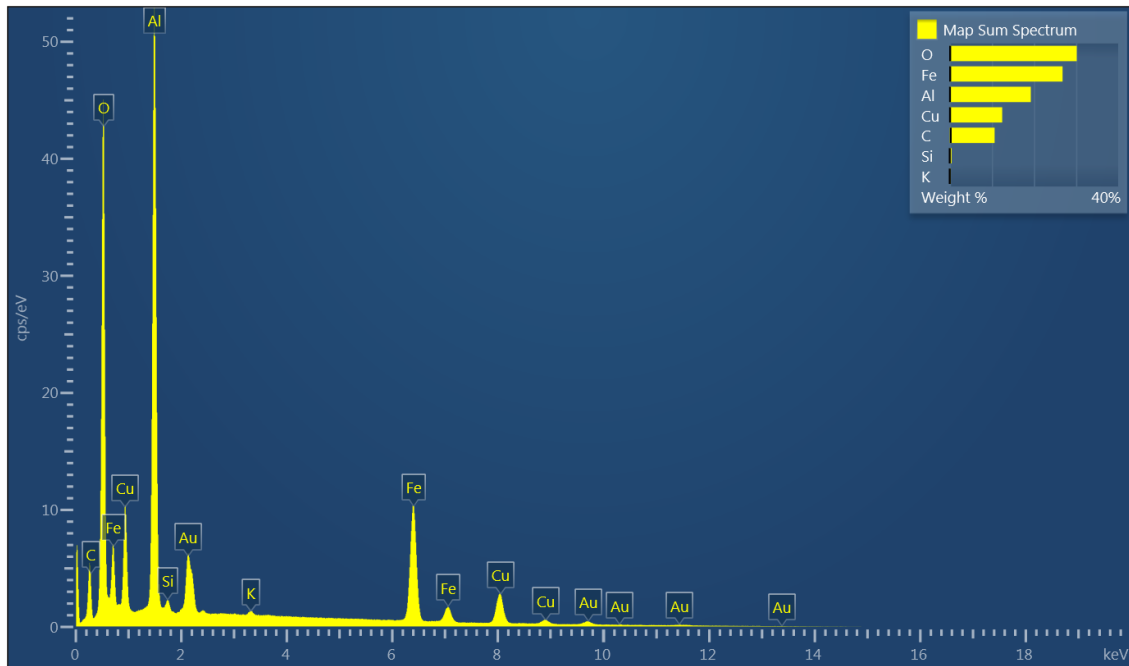


Figura E1. Mapeamento catalisador $F_{15}C_{10}A^{CP}$

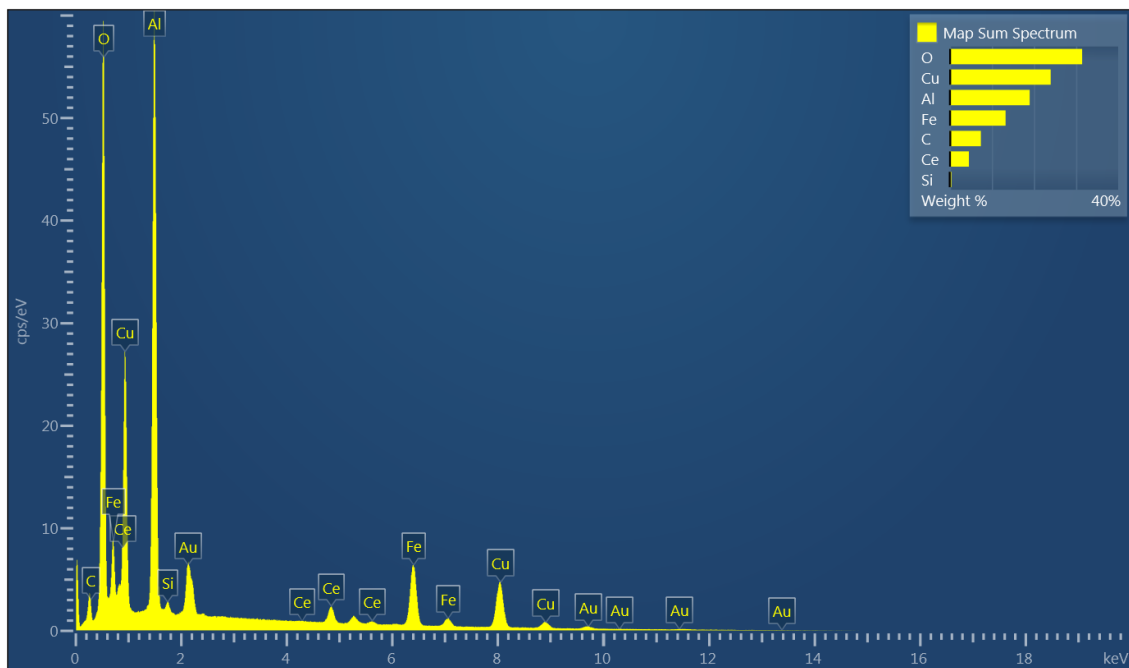
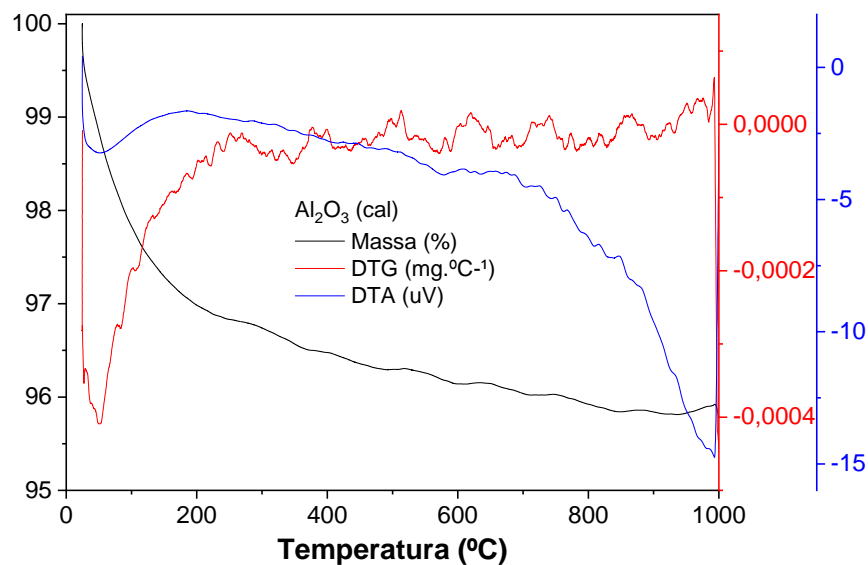
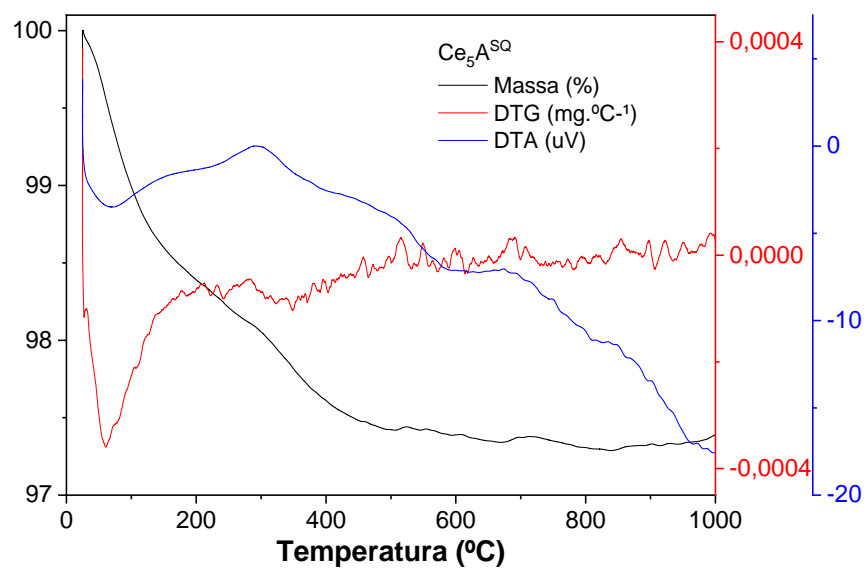


Figura E2. Mapeamento catalisador $F_{15}C_{10}Ce_5A^{SQ}$

APÊNDICE F- ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA PÓS-TESTE DOS SUPORTES



(A)



(B)

Figura F1. Análise termogravimétrica pós-teste dos suportes (A) Al_2O_3 , (B) $\text{Ce}_5\text{A}^{\text{SQ}}$

APÊNDICE G- OTIMIZAÇÃO DAS MELHORES CONDIÇÕES DE DRIFTS IN SITU PARA REAÇÃO DE RWGS

Inicialmente foram realizados testes de otimização de drifts *in situ* no catalisador $F_{15}A^{CP}$ em diferentes temperaturas de ativação e reação visando a melhor resolução dos espectros e redução da temperatura de trabalho para conservação da câmara de reação do equipamento. A Figura F1 apresenta a reação de RWGS em $F_{15}A^{CP}$ *in situ* por drifts em temperatura de ativação de $600^{\circ}C$ e temperatura de reação de $600^{\circ}C$, conforme condições empregadas nos testes catalíticos de *shift* reverso ($H_2/CO_2=6:1$, $GHSV= 13805\ h^{-1}$, $F=50\ mL\cdot min^{-1}$).

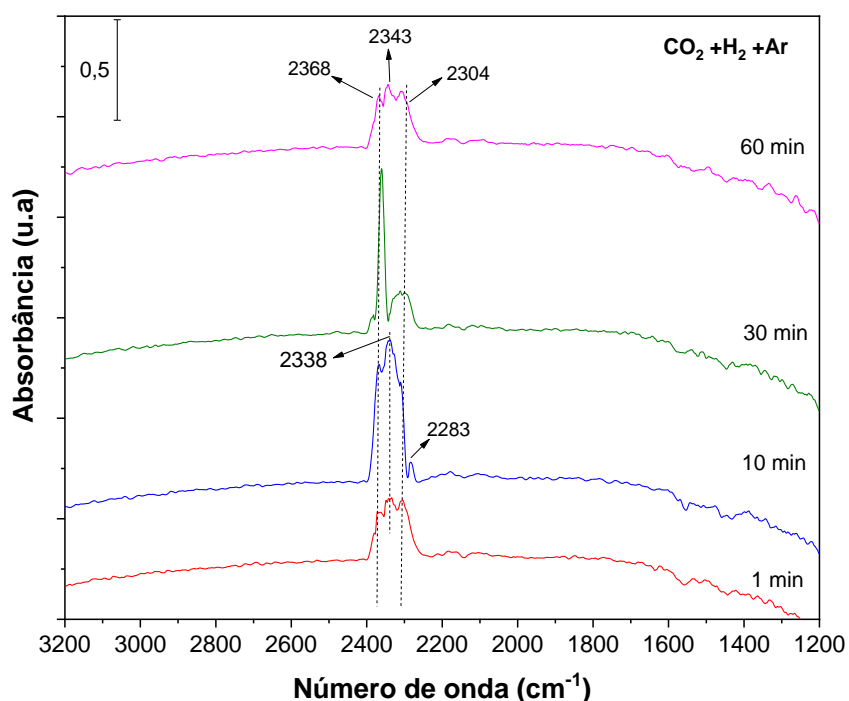


Figura G1. Reação de RWGS em $F_{15}A^{CP}$ *in situ* por Drifts (Temperatura de ativação = $600^{\circ}C$ e Temperatura de reação = $600^{\circ}C$)

Observa-se que ocorre uma baixa resolução dos espectros no teste em temperaturas mais elevadas ($600^{\circ}C$), sendo possível evidenciar apenas 4 bandas ao longo do tempo de reação. As bandas entre os números de onda de 2338 a $2368\ cm^{-1}$ podem ser atribuídas às vibrações de estiramento assimétrico de CO_2 molecular fisissorvido. Bem como, as bandas entre 2283 e $2304\ cm^{-1}$ são atribuídas ao $CO(g)$ (ÁLVAREZ-HERNÁNDEZ *et al.*, 2023; XIAOJING *et al.*, 2023).

Em sequência aos testes exploratórios para otimização das condições dos drifts *in situ*, os espectros foram obtidos em uma temperatura de ativação de 600°C e temperatura de reação de 400 °C para o catalisador, F₁₅A^{CP}, utilizado no teste anterior, conforme Figura F2.

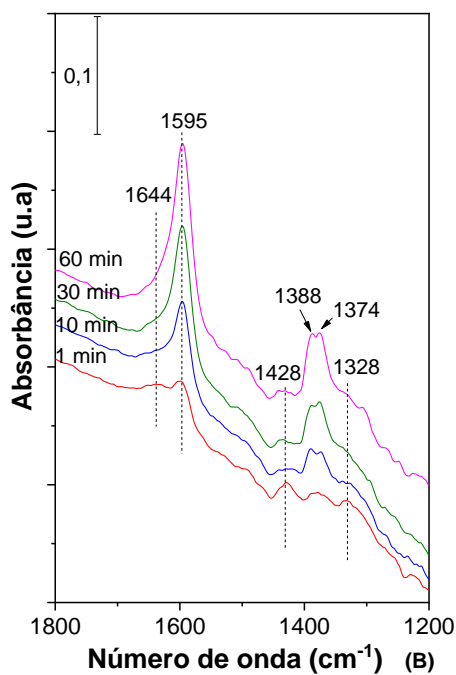
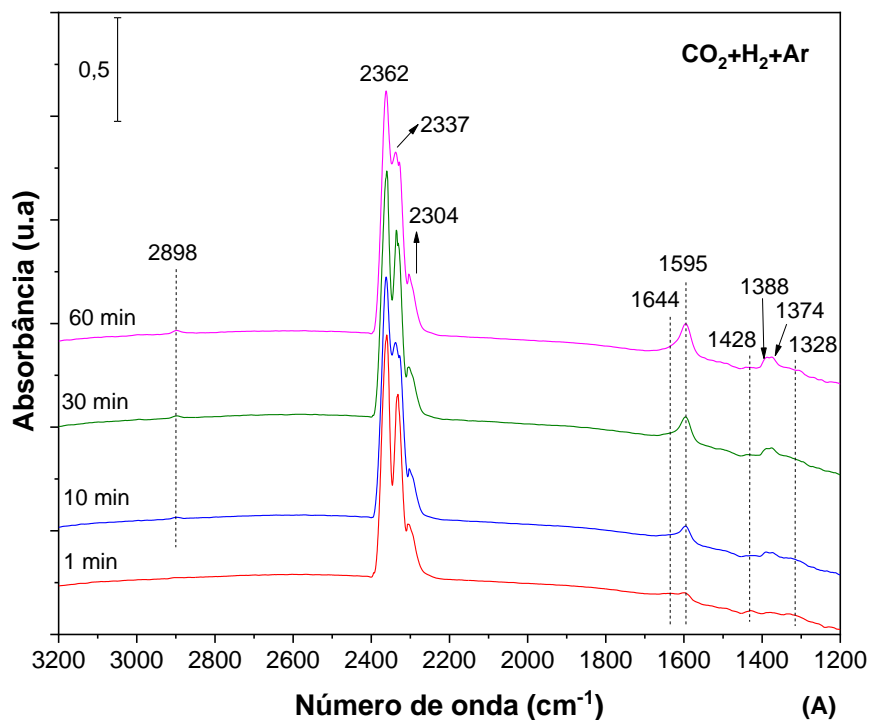


Figura G2. Reação de RWGS em F₁₅A^{CP} *in situ* por Drifts (A) 3200 a 1200 cm⁻¹, (B) 1800 a 1200 cm⁻¹ (Temperatura de ativação= 600°C e Temperatura de reação=400°C)

Verifica-se uma melhora na resolução dos espectros e o aparecimento de bandas com número de onda entre 1800 a 1200 cm^{-1} e a banda em 2898 cm^{-1} que não foram evidenciadas nos testes com temperatura de reação a 600°C (Figura F1). As bandas presentes na região de 1800 a 1200 cm^{-1} são atribuídas a formação de espécies intermediárias formadas a partir da redução do $\text{CO}_2(\text{g})$ adsorvido nos sítios catalíticos. As bandas 1644 e 1428 cm^{-1} são atribuídas as espécies de bicarbonato e outra banda mal definida em 1328 cm^{-1} , enquanto que, em 1374, 1388 e 1595 cm^{-1} observa-se a formação das bandas de formato ao longo do tempo de reação. A melhora na resolução do espectro proporciona a visualização destas bandas que são de suma importância para o estudo do mecanismo da reação de RWGS por drifts *in situ*.

Além disso, as bandas atribuídas a vibrações de estiramento assimétrico do CO_2 molecular fisissorvido em 2362 e 2337 cm^{-1} ficaram mais evidentes e com intensidades de absorbância similares no decorrer do tempo de reação. Do mesmo modo que a banda em 2304 cm^{-1} atribuída ao $\text{CO}(\text{g})$ se manteve com intensidade aproximadamente constante ao longo do tempo. As bandas em 2898 cm^{-1} verificadas com o aumento do tempo de reação, em 10, 30 e 60 minutos, são referentes à vibração do estiramento C-H de grupos metil e sugerem a possibilidade de crescimento de cadeia de hidrocarbonetos, que também não haviam sido observadas no espectro da Figura F1 (WANG *et al.*, 2016).

Apesar da melhora evidente dos espectros da Figura F2 em relação a Figura F1, foram realizados testes de drifts *in situ* da reação de RWGS para o catalisador $\text{F}_{15}\text{A}^{\text{CP}}$ nas temperaturas de ativação de 400°C e de reação de 400 °C, em busca de melhores resoluções dos espectros, conforme metodologia da apresentada no tópico de materiais e métodos. Os espectros obtidos encontram-se no corpo do texto da tese. Observou-se um aumento no aparecimento de bandas na região de 3200 a 1200 cm^{-1} e uma melhor resolução dos espectros em relação as Figuras F1 e F2. Desse modo, em vista a obter mais informações a respeito do mecanismo de reação e manter a conservação do equipamento com o uso de temperaturas mais brandas, foi determinada temperatura de ativação e reação em 400 °C para os demais testes de drifts *in situ*.

APÊNDICE H- ESTUDO DA HIDROGENAÇÃO DE CO POR DRIFTS IN SITU

As Figuras G1, G2, G3 e G4 apresentam a hidrogenação de CO em $F_{15}A^{CP}$, $C_{10}A^{CP}$, $F_{15}Ce_5A^{SQ}$ e $C_{10}Ce_5A^{SQ}$ *in situ* por drifts, respectivamente.

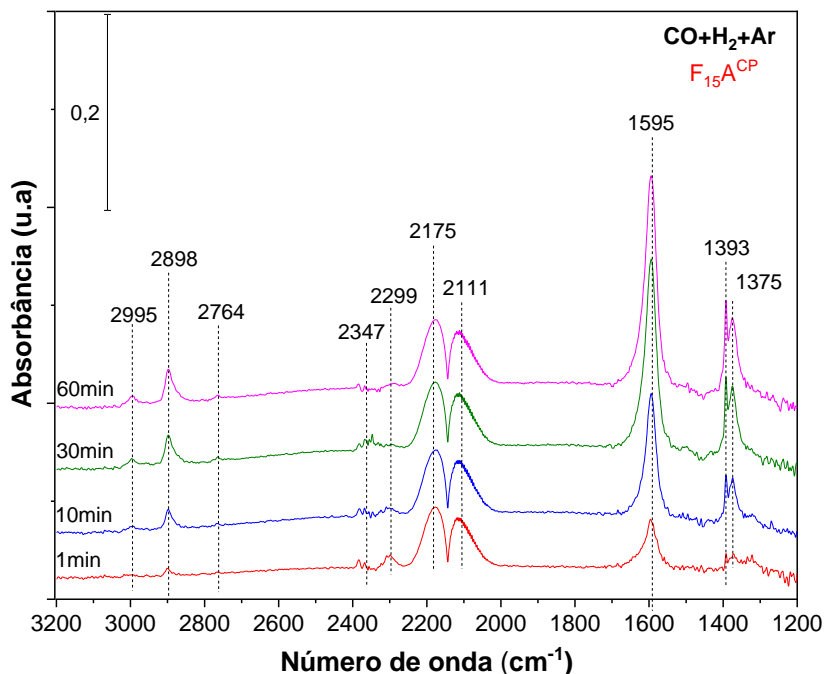


Figura H1. Hidrogenação de CO em $F_{15}A^{CB}$ *in situ* por Drifts (Temperatura de ativação = 400°C e Temperatura de reação=400°C)

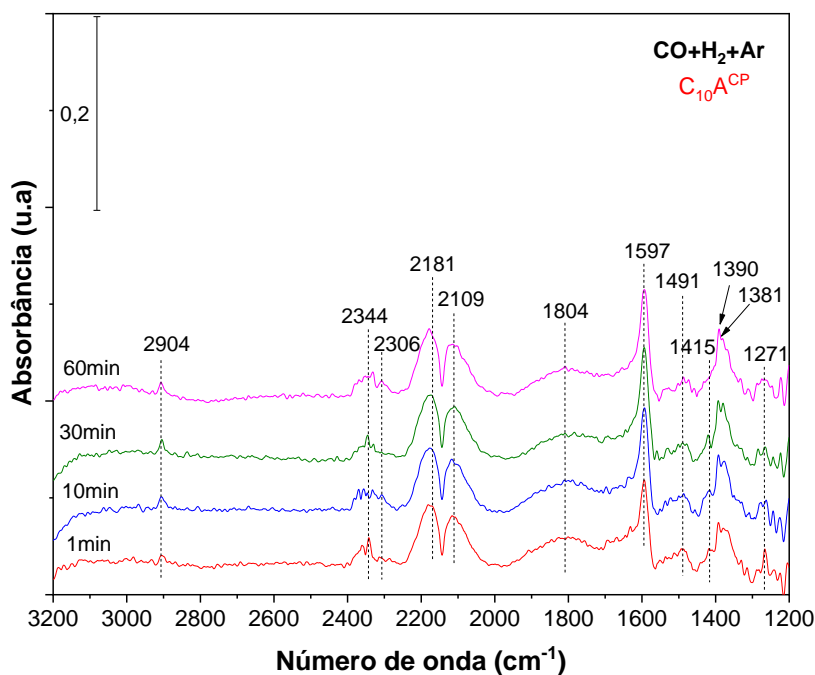


Figura H2. Hidrogenação de CO em $C_{10}A^{CB}$ *in situ* por Drifts (Temperatura de ativação = 400°C e Temperatura de reação=400°C)

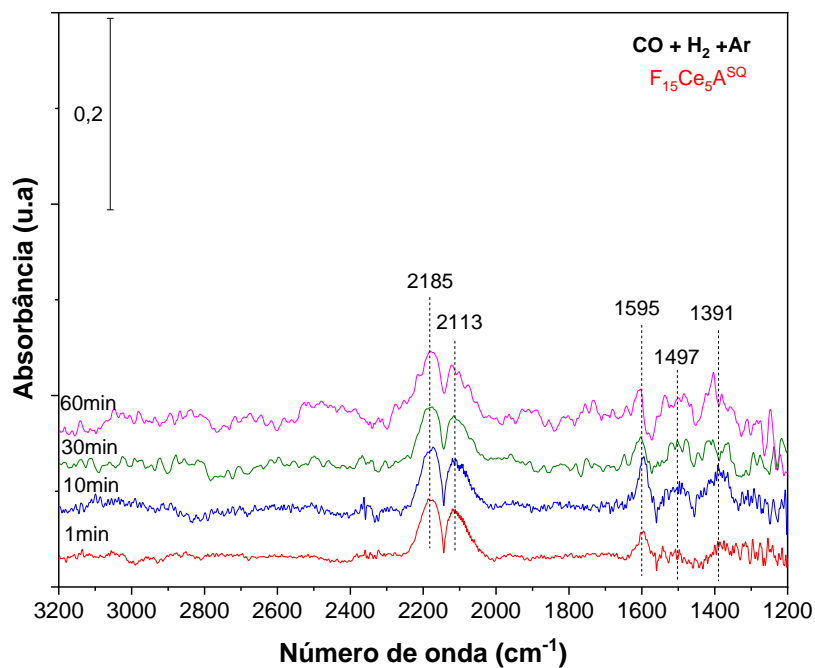


Figura H3. Hidrogenação de CO em F₁₅Ce₅A^{SQ} *in situ* por Drifts (Temperatura de ativação = 400°C e Temperatura de reação=400°C)

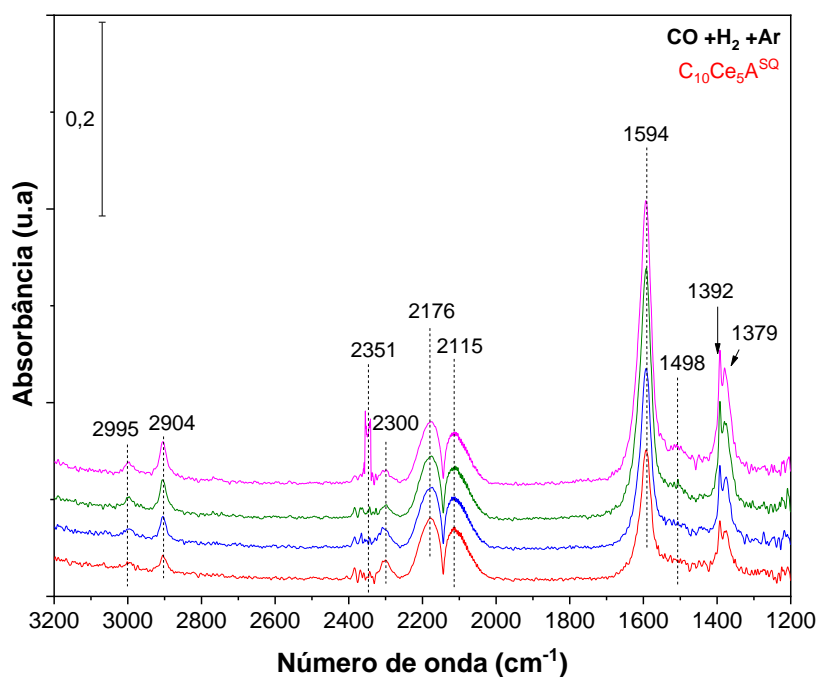


Figura H4. Hidrogenação de CO em C₁₀Ce₅A^{SQ} *in situ* por Drifts (Temperatura de ativação = 400°C e Temperatura de reação=400°C)

A Tabela G1 resume as bandas identificadas nos espectros das Figuras G1, G2, G3 e G4 e suas respectivas sugestões de atribuições.

Tabela H1. Atribuições das bandas de IR dos espectros de drifts *in situ* dos catalisadores F₁₅A^{CP}, C₁₀A^{CP}, F₁₅Ce₅A^{SQ} e C₁₀Ce₅A^{SQ} na hidrogenação de CO

Bandas de IR (cm⁻¹)	Atribuições das bandas
2995	Vibração do estiramento C–H do CH ₄ (g)
2898	Vibração do estiramento C–H de grupos metil
2904	Ao modo de vibracional de estiramento C-H das espécies de formato
2764	Combinação de flexão C–H e alongamento OCO assimétrico de formatos
2347,2344,2351	Vibrações de estiramento assimétrico de CO ₂ molecular fisissorvido
2299,2306,2300	CO(g)
2176,2181	Modos de estiramento das espécies Cu ⁺ -(CO) ₂ , típicas do comportamento de dicarbonilas
2115,2109	Modos de estiramento de CO em carbonilas do tipo Cu ⁺ – CO
2175,2185,2111,2113	quimissorção linear do CO com espécies de Fe ^{x+}
1804	são atribuídas a ligação de Cu com CO em pontes
1595,1594,1597,1393, 1375,1390,1381,1391, 1392,1379	Formatos (HCOO ⁻)
1271	Carbonatos bidentados (b-CO ₃ ⁻²)
1491,1415,1497,1498	Bicarbonatos (HCO ₃ ⁻)