



APLICAÇÃO DO CONCEITO DE BIORREFINARIA A ESTAÇÕES DE TRATAMENTO BIOLÓGICO DE ÁGUAS RESIDUÁRIAS: O CONTROLE DA POLUIÇÃO AMBIENTAL ALIADO À RECUPERAÇÃO DE MATÉRIA E ENERGIA

ANAIS DO III SEMINÁRIO DO PROJETO TEMÁTICO

2 de Agosto de 2019, EESC-USP, São Carlos, SP

Projeto Financiado pela



ANAIS DO III SEMINÁRIO DO PROJETO TEMÁTICO

APLICAÇÃO DO CONCEITO DE BIORREFINARIA A ESTAÇÕES DE TRATAMENTO BIOLÓGICO DE ÁGUAS RESIDUÁRIAS: O CONTROLE DA POLUIÇÃO AMBIENTAL ALIADO À RECUPERAÇÃO DE MATÉRIA E ENERGIA

**2 de Agosto de 2019
Escola de Engenharia de São Carlos
Universidade de São Paulo**

**Marcelo Zaiat
(editor)**

**Organizadores:
José Alberto Domingues Rodrigues
Suzana Maria Ratusznei**

Equipe:

EESC-USP

**Prof. Dr. Marcelo Zaiat – Coordenador geral
Prof. Dr. Eugenio Foresti
Prof. Dr. Eduardo Cleto Pires
Profa. Dra. Marcia Helena Zamariolli Damianovic
Prof. Dr. Juliano José Corbi
Profa. Dra. Maria Bernadete Amâncio Varesche – Coordenadora local**

IQSC-USP

**Profa. Dra. Elisabete Moreira Assaf – Coordenadora local
Prof. Dr. Álvaro José dos Santos Neto**

DEQ-UFSCar

**Prof. Dr. Edson Luiz Silva – Coordenador local
Prof. Dr. José Mansur Assaf
Prof. Dr. Wu Hong Kwong**

EEM-IMT

**Prof. Dr. José Alberto Domingues Rodrigues – Coordenador local
Profa. Dra. Suzana Maria Ratusznei
Profa. Dra. Roberta Albanex
Profa. Dra. Giovanna Lovato**

IGCE-UNESP

Prof. Dr. Marcelo Loureiro Garcia

**Projeto Financiado pela
Fundação de Amparo à Pesquisa do estado de São Paulo
FAPESP**

EFEITOS INDIVIDUAIS E SINÉRGICOS ORIGINADOS DA DOPAGEM COM ÍNDIO EM CATALISADORES Cu/CeO_2 APLICADOS À HIDROGENAÇÃO DE CO_2 A METANOL

Marco Aurélio de Lima Silva Rossi¹; Elisabete Moreira Assaf²

¹ Doutorando do Programa de Pós-Graduação em Físico-Química do IQSC/USP;

² Professora do Departamento de Físico-Química do IQSC/USP.

Resumo

A influência do teor de índio como dopante em catalisadores Cu/CeO_2 aplicados à hidrogenação de CO_2 a metanol foi avaliada. Três catalisadores foram sintetizados pelo método de co-precipitação a pH constante assistida pelo surfactante CTAB. Os teores molares de índio em cada material foram 0%, 5% e 10% e os catalisadores denominados Cu/CeO_2 , $\text{Cu/CeO}_2\text{-5\%In}$ e $\text{Cu/CeO}_2\text{-10\%In}$, respectivamente. Os materiais foram caracterizados por termogravimetria, difração de raios X, espectroscopia por energia dispersiva de raios X, microscopia eletrônica de transmissão, redução à temperatura programada, fisissorção de N_2 , quimissorção de N_2O , dessorção de CO_2 a temperatura programada e espectroscopia fotoeletrônica por raios X. Os testes catalíticos foram realizados em um reator do tipo leito fixo sob vazão contínua dos gases de alimentação. Os resultados obtidos permitiram verificar que a adição de índio aos catalisadores levou a um aumento considerável na seletividade ao metanol, em virtude de efeitos individuais e sinérgicos advindos da presença de índio. Dentre os efeitos individuais há preponderância da ocorrência da reação pela rota d formiato e diminuição na energia de ativação para a hidrogenação de certos intermediários que se mostra elevada em outros materiais. Já no que se refere aos efeitos sinérgicos, há geração de vacâncias na estrutura da céria devido à dopagem com índio que atuam como sítios básicos fortes capazes de gerar maior interação com intermediários ácidos gerados. A diminuição nos valores de conversão foi compensada pelo aumento na seletividade de modo que, com os catalisadores dopados com índio, foi obtida maior produtividade molar de metanol além de considerável queda na produtividade de CO .

Introdução

O expressivo aumento recente na concentração de gases como CO_2 e CH_4 na atmosfera em virtude da atividade industrial e agropecuária impulsionados pelo crescimento populacional tem levado a problemas consideráveis envolvendo alterações climáticas e a acidificação dos oceanos (Porosoff, et al., 2016; Wang et al., 2011). Esse fato, associado às predições globais que apontam crescimento contínuo nas emissões de carbono a cada ano, tornam iminente a necessidade de investimentos em fontes de energia renováveis e do manejo sustentável do carbono emitido através de estratégias que possibilitem sua captura, estocagem e utilização como precursor na geração de uma série de compostos de maior valor agregado a partir de reações de hidrogenação dessa molécula (Crake et al., 2017).

Dentre os produtos que podem ser obtidos, o metanol, com demanda global de milhões de toneladas/ano, se destaca pelas suas muitas possibilidades de utilização

como molécula precursora na produção de compostos importantes para indústrias de vários setores como formaldeído, ácido acético, metacrilato de metila, tereftalato de dimetila, metilaminas e olefinas leves como etileno e propileno. Pode ainda ser convertido em produtos com maior capacidade calorífica como dimetil éter, etanol e ser utilizado como aditivo em muitos combustíveis comerciais (Goeppert et al. 2014, Fiordaliso et al. 2015).

Com base nisso, vários catalisadores vêm sendo desenvolvidos e estudados ao longo dos últimos anos na tentativa de se obter materiais que apresentem boa atividade na faixa de condições reacionais favoráveis a síntese do metanol levando-se em consideração os aspectos termodinâmicos e cinéticos do processo. Nesse aspecto, a grande maioria dos trabalhos se vale da formação de compósitos constituídos por partículas metálicas e partículas de óxidos dispersos entre si. Nesses materiais, a adsorção do dióxido de carbono e hidrogênio ocorre na interface entre as partículas com a participação de ambas as fases em um mecanismo bifuncional. Graciani *et al.* (2014) e Kattel *et al.* (2016).

Em meio a todos os metais já estudados incluindo Au, Pd, Rh e Ru, catalisadores baseados em cobre geralmente apresentam bom desempenho catalítico considerando que as energias envolvidas na adsorção e conversão do CO₂, nesses materiais, favorecem a quebra de apenas uma das ligações entre carbono e oxigênio, o que é importante para a formação de compostos oxigenados. Além disso, catalisadores baseados em cobre apresentam custo consideravelmente reduzido em relação a catalisadores contendo metais nobres e energia relativamente baixa de redução, comparado a outros materiais (Bersani *et al.*, 2016; Porosoff *et al.*, 2016).

No que se refere aos óxidos metálicos, a seletividade é potencializada pela presença de vacâncias de oxigênio em sua estrutura que atuarão como sítios básicos fortes capazes de adsorver apropriadamente moléculas de caráter ácido como o CO₂ e muitas das espécies intermediárias importantes no processo de geração do metanol (Wang, et al., 2011; Porosoff et al., 2016, Ye et al., 2012, Martin et al., 2016). A geração de vacâncias de oxigênio no óxido pode ocorrer, em geral, durante o tratamento térmico sob atmosfera redutora, no entanto, é possível que ocorra uma quantidade escassa de vacâncias apenas com esse procedimento, principalmente em temperaturas mais baixas. Além disso, a utilização de temperaturas elevadas não é desejável pelo favorecimento de agregação e diminuição da área específica de superfície do material gerado (Wang et al, 2011; Porosoff et al., 2016). Uma possível alternativa que garanta uma formação potencializada de vacâncias de oxigênio está na estratégia de dopagem de um óxido com cátions de menor valência que os cátions predominantes na rede. Como o oxigênio é eletrofilico, sua desestabilização na rede iônica pode ser facilitada a partir da criação de uma deficiência eletrônica na superfície do material pela introdução de uma espécie catiônica de menor valência que a valência do cátion principal na rede cristalina estrutural do óxido (McFarland e Metiu, 2013).

Estudos recentes evidenciaram o alto potencial do CeO₂ em virtude da possibilidade de transição dos cátions desse óxido entre diferentes estados de oxidação através da dinâmica entre Ce³⁺ e Ce⁴⁺, o que contribui para a geração de vacâncias em comparação a óxidos não redutíveis e também pela sua basicidade inerente (Graciani et al., 2014, Rodriguez et al., 2015, Ouyang et al., 2017).

Além disso, estudos teóricos e experimentais recentes demonstraram que, utilizando-se In₂O₃ como catalisador, etapas críticas para a geração do metanol, para as quais há barreiras energéticas altas em outros catalisadores, são favorecidas com energias de ativação significativamente menores quando ocorrem na superfície do óxido de índio, devido a energias de interação apropriadas entre certos intermediários-chave

do processo e os sítios ativos desse material. Além disso, o mecanismo reacional pelo qual o CO_2 é hidrogenado quando se utiliza óxido de índio como catalisador favorece maiores seletividades ao metanol com expressivos valores não atingidos pela grande maioria dos demais catalisadores. O alto custo de materiais contendo índio, no entanto, inviabiliza sua utilização em altos teores nos catalisadores para diversos processos (Ye et al., 2012; Ye et al., 2013; Martin et al., 2016).

Com base nisso, neste trabalho foram introduzidos diferentes teores de índio como dopante em catalisadores Cu/CeO_2 com o objetivo de se obter melhorias na seletividade a metanol, tanto por efeitos individuais advindos da energia de interação entre os intermediários do processo e o índio em baixos teores, quanto por efeitos sinérgicos de potencialização das vacâncias devido à diferença de valência entre os cátions In^{3+} e Ce^{4+} .

Materiais e Métodos

Três catalisadores baseados em Cu/CeO_2 contendo diferentes teores de índio em sua composição (0, 5 e 10% em teor molar) foram sintetizados pelo método de coprecipitação em pH constante assistida pelo surfactante CTAB. Os materiais foram denominados Cu/CeO_2 ; $\text{Cu/CeO}_2\text{-5\%In}$ e $\text{Cu/CeO}_2\text{-10\%In}$.

De forma detalhada, em um béquer contendo 250mL de água destilada foram adicionados 60mmol de CTAB e quantidades apropriadas de cada um dos nitratos metálicos (0,015 mol de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ e 0,015 mol de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ para o Cu/CeO_2 ; 0,015 mol de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, 0,0135 mol de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ e 0,0015 mol de $\text{In}(\text{NO}_3)_3$ para o $\text{Cu/CeO}_2\text{-5\%In}$ e 0,015 mol de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, 0,012 mol de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ e 0,003 mol de $\text{In}(\text{NO}_3)_3$ para o $\text{Cu/CeO}_2\text{-10\%In}$), o sistema foi mantido em agitação por 2 horas. Essa solução foi denominada solução A.

Paralelamente, em outro béquer foi preparada uma solução aquosa de NaOH na concentração de $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$, denominada solução B.

Em um terceiro béquer, foram adicionados 300 mL de água destilada. O pH dessa solução foi ajustado para 10 utilizando-se a solução B. Essa terceira solução foi denominada solução C.

Utilizando-se duas buretas, as soluções A e B foram, então, adicionadas à solução C de forma controlada para garantir que o pH se mantivesse em 10. Todo o procedimento foi realizado em temperatura ambiente.

A solução resultante foi mantida em agitação por 12 horas. Após esse tempo, o precipitado gerado foi obtido por meio de filtração à vácuo e lavagem até pH neutro, seco em estufa a 60°C por 48 horas e finalmente calcinado em mufla a temperatura de 600°C por 2 horas sob atmosfera oxidante.

Os catalisadores sintetizados foram caracterizados por termogravimetria, difração de raios X, espectroscopia por energia dispersiva de raios X, microscopia eletrônica de transmissão, redução à temperatura programada, fisissorção de N_2 , quimissorção de N_2O , dessorção de CO_2 a temperatura programada e espectroscopia fotoeletrônica por raios X.

Os testes catalíticos foram realizados em um reator do tipo leito fixo sob vazão contínua de gases. O reator foi alimentado com uma mistura de H_2 (15 mL.min^{-1}) e CO_2 (5 mL.min^{-1}). Foram utilizados os valores de pressão, temperatura e velocidade espacial iguais a 3 MPa, 473 K e $6 \text{ L.g}^{-1}.\text{h}^{-1}$. Foram utilizados 200 mg de catalisador misturados a 100 mg de carvão de silício.

Anteriormente ao início da reação, os materiais foram reduzidos *in situ*, a 230°C , com a taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C.min}^{-1}$, sob fluxo de H_2 (30 mL.min^{-1}) por 1 h.

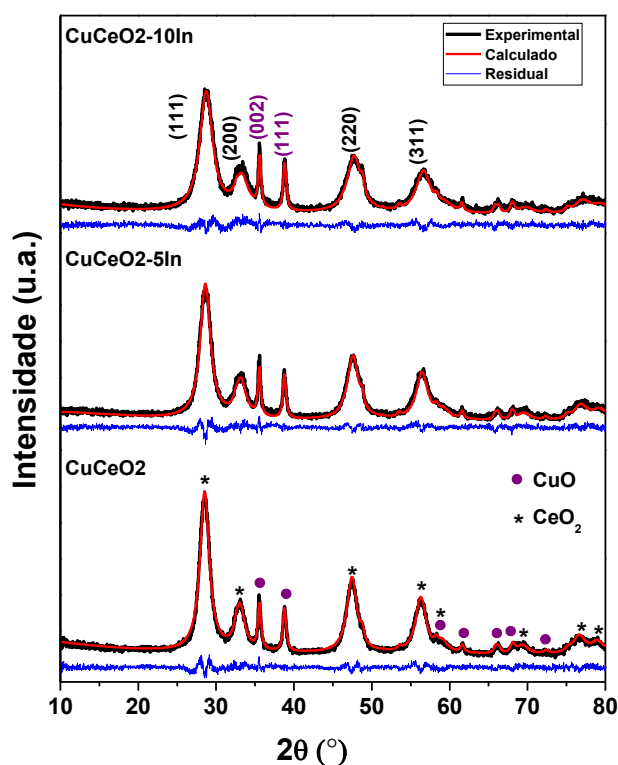
A mistura gasosa contendo os produtos gerados no reator foi analisada em linha em um cromatógrafo a gás equipado com um detector de condutividade térmica e outro por ionização de chama.

Resultados e Discussão

Caracterizações:

Os difratogramas obtidos para os três materiais e os parâmetros de qualidade do refinamento se encontram na Figura 1 e tabela 1, respectivamente.

Figura 1: Refinamento de Rietveld para os difratogramas de Raios X para os catalisadores Cu/CeO₂, CuCeO₂-5%In e Cu/CeO₂-10%In.



Fonte: Autoria Própria

Tabel 1. Parâmetros de qualidade do refinamento de Rietveld realizado para os materiais Cu/CeO₂, Cu/CeO₂-5%In e Cu/CeO₂-10%In

Catalisadores	Rwp	GOF
Cu/CeO ₂	5.20	3.70
Cu/CeO ₂ -5%In	5.50	3.85
Cu/CeO ₂ -10%In	5.46	4.01

Para todos os difratogramas, os picos em valores de 2θ igual 38°, 41° e 67° se referem ao óxido de cobre, enquanto os picos ocorrentes em 30°, 33°, 51° e 60° se

referem à estrutura do óxido de cério conforme comparação com os padrões cristalográficos JCPDS 34-394, referente à estrutura cristalina fluorita na qual se cristaliza o óxido de cério e JCPDS 48-1548, referente a estrutura tenorita na qual se cristaliza o óxido de cobre. Em nenhum dos difratogramas é verificada a presença de picos relacionados ao óxido de índio.

A partir do refinamento de Rietveld, foi possível calcular os valores dos parâmetros de rede e volume da célula unitária para a estrutura da céria em cada um dos catalisadores obtidos. Os resultados se encontram na tabela 2:

Tabela 2. Parâmetros de rede e volume de célula unitária para os catalisadores Cu/CeO₂, Cu/CeO₂-5%In e Cu/CeO₂-10%In

Catalisadores	a_{CeO_2} (Å)	V_{CeO_2} (Å ³)
Cu/CeO₂	5.423	159.40
Cu/CeO₂-5%In	5.411	158.43
Cu/CeO₂-10%In	5.401	157.59

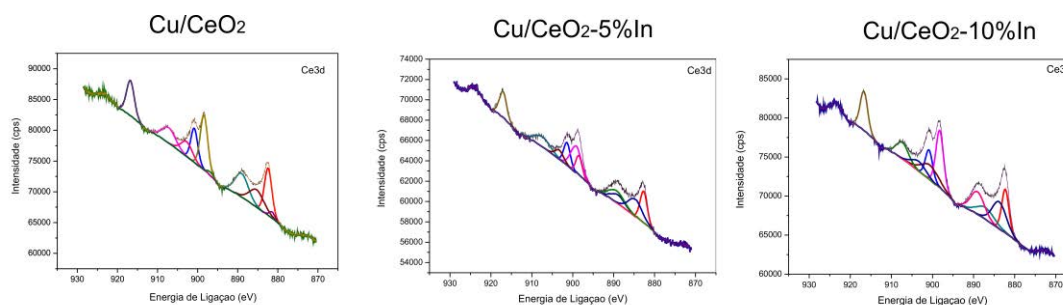
Os dados da tabela 2 evidenciam que há uma diminuição progressiva dos parâmetros de rede e volume de célula unitária da CeO₂ à medida que se aumenta o teor de índio nos materiais, o que sugere que átomos de In se inserem como dopantes na estrutura da céria uma vez que a introdução de uma espécie catiônica de raio iônico distinto do raio iônico do cátion principal na estrutura do óxido levará a alterações nos parâmetros de rede do óxido dopado (Lou et. al, 2014; Ma et . al, 2018; McFarland e Metiu, 2013).

Segundo Naik e Salker (2018), o raio iônico das espécies In³⁺ (0.94 Å) e sua coordenação são menores que o raio iônico do Ce⁴⁺ (1.04Å), portanto, a dopagem com índio na estrutura de CeO₂ levará à contração da rede cristalina apresentando redução dos parâmetros de rede, como foi observado para os catalisadores nesse trabalho.

Paralelamente a esse fato, verifica-se o deslocamento do pico principal da CeO₂ correspondente ao plano hkl 111 para maiores ângulos e uma diminuição progressiva da cristalinidade e da intensidade dos picos referentes às partículas de céria geradas à medida que se aumenta o teor de índio introduzido nesses materiais. Segundo Lou et. al (2014) e Naik e Salker (2018), isso corrobora a dopagem de átomos de índio na estrutura de CeO₂.

As deconvoluções para os espectros obtidos por espectroscopia fotoeletrônica por raios X se encontram na figura 1.

Figura 1. Espectros de Ce 3d deconvoluídos para os catalisadores Cu/CeO₂, Cu/CeO₂-5%In e Cu/CeO₂-10%In



Para todos os catalisadores, o espectro do cério apresenta contribuições adicionais às contribuições características das espécies catiônicas Ce^{4+} em regiões de energia de ligação ligeiramente menores sugerindo um ambiente químico distinto. De acordo com Bêche *et al.* (2008), essas contribuições estão relacionadas a vacâncias de oxigênio existentes nas partículas de CeO_2 superficiais convertendo parte das espécies de Ce^{4+} em espécies Ce^{3+} , parcialmente reduzidas. Uma vez que, para as espécies trivalentes, a carga nuclear efetiva se distribui sobre um maior número de elétrons, a energia de ligação desses elétrons ao núcleo se torna menor, justificando a posição dos picos referentes à contribuição Ce^{3+} em posições de energia de ligação inferiores às observadas para os picos relacionados a espécies Ce^{4+} .

As propriedades estruturais obtidas pelas análises de caracterização dos materiais se encontram na tabela 3.

Tabela 3. Propriedades estruturais dos catalisadores Cu/CeO₂, Cu/CeO₂-5%In e Cu/CeO₂-10%In

Catalisadores	$S_{\text{B.E.T.}}$ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Dispersão Cu (%)	Área metálica ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Razão molar Cu/(Ce+In) na superfície	Basicidade ($\mu\text{molCO}_2 \cdot \text{g}^{-1}$) 1)
Cu/CeO ₂	57,1	7,01	11,39	2,29	178,475
Cu/CeO ₂ -5%In	46,3	6,48	10,50	2,99	241,796
Cu/CeO ₂ - 10%In	54,1	6,62	11,04	2,62	237,340

Os resultados de razão molar Cu/(Ce +In) na superfície de cada um dos materiais, calculados por XPS, mostram que a adição do índio levou a um aumento do teor de cobre na superfície em detrimento dos demais elementos constituintes do óxido dopado. Além disso, houve diminuição na dispersão do cobre.

Os resultados de dessorção a temperatura programada de CO₂ evidenciam que há um aumento na basicidade dos catalisadores promovidos, o que se encontra de acordo com a presença de vacâncias de oxigênio na estrutura que atuarão como sítios básicos fortes devido à dopagem do sistema

Desempenho Catalítico

Após realizados os ensaios reacionais, os resultados de conversão de CO₂ e seletividade aos produtos gerados se encontram na Tabela 4.

Tabela 4. Valores de porcentagem de conversão de CO₂ (XCO₂) e seletividade (S_{produtos}) para os produtos gerados pelos catalisadores Cu/CeO₂, CuCeO₂-5%In e Cu/CeO₂-10%In.

Catalisadores	XCO ₂ (%)	SC ₃ H ₇ OH (%)	SCO (%)	SC ₄ H ₁₀ (%)	SC ₂ H ₆ (%)
Cu/CeO ₂	2,56	47,27	52,15	0,30	0,28
Cu/CeO ₂ -5%In	1,67	78,46	20,65	0,46	0,43
Cu/CeO ₂ -10%In	1,75	76,32	22,84	0,44	0,40

Condições reacionais: P= 3 MPa, T= 473 K, GHSV= 6 L.g⁻¹.h⁻¹

Fonte: Autoria própria

Os resultados de conversão obtidos para os catalisadores exibidos na tabela 4 demonstram que houve uma diminuição na conversão de CO_2 para os catalisadores dopados com índio em comparação ao catalisador não promovido, o que pode estar relacionado à natureza bifuncional do processo de hidrogenação do CO_2 a metanol.

De modo detalhado, na região de interface entre os sítios presentes nas partículas metálicas e de óxido, a molécula de CO_2 se adsorve através do seu átomo de carbono e um dos seus átomos de oxigênio na partícula metálica enquanto o outro átomo de oxigênio da molécula se adsorve em um sítio óxido próximo, preferencialmente nas vacâncias de oxigênio.

Já a adsorção e clivagem das ligações das moléculas de H_2 ocorre nas partículas metálicas. Por diferenças no potencial químico da superfície, os átomos de hidrogênio sofrem, então, um fenômeno de transferência (spillover) em direção aos sítios óxidos na interface onde se adsorvem como hidroxilas e participam, posteriormente, do processo de redução do CO_2 adsorvido (Graciani et al., 2014; Kattel et al., 2016).

Recentemente, Rodriguez et al. (2015) descobriram que catalisadores contendo óxido em altos teores em sua superfície recobrimo parcialmente as partículas metálicas apresentaram mais zonas interfaciais e, conseqüentemente, maior conversão do que os materiais cuja superfície é formada preponderantemente pela fase metálica e baixos teores de óxido.

Além disso, a dispersão da fase metálica é um parâmetro influente na atividade catalítica de uma série de catalisadores já estudados uma vez que altas dispersões favorecem a interação entre as diferentes fases constituintes do catalisador e, por consequência, a formação de um maior número de regiões interfaciais.

Os resultados obtidos para os catalisadores estão de acordo com essas observações uma vez que as conversões foram proporcionais à dispersão do cobre e ao teor de óxido na superfície do catalisador, verificado por XPS.

A incorporação de índio como dopante na estrutura dos materiais levou a um considerável aumento na seletividade para o metanol em relação ao catalisador Cu/CeO_2 o que pode estar relacionado aos mecanismos pelos quais a hidrogenação a metanol pode ocorrer.

Após a etapa de adsorção dos reagentes, duas rotas são possíveis.

A primeira delas é a rota da reação reversa de deslocamento gás-água (RWGS) seguida pela hidrogenação do CO a metanol. De acordo com Kattel *et al.* (2016), após a adsorção de CO_2 e H_2 , ocorre a formação de carboxilato ($^*\text{CO}_2^-$) que sofre uma primeira hidrogenação gerando uma espécie HOCO que, então, se dissocia gerando OH e uma molécula de CO. A hidroxila adsorvida (OH) é então hidrogenada e se dessorve como uma molécula de água, enquanto o monóxido de carbono adsorvido (CO) sofre sucessivas hidrogenações formando espécies HCO, H_2CO e H_3CO , até, finalmente, chegar ao metanol que se dessorve da superfície

No entanto, o CO adsorvido gerado em uma das etapas apresenta energia de adsorção consideravelmente baixa e a sua dessorção é favorecida, não somente por esse fato, mas também pelas contribuições entrópicas envolvidas no rompimento da interação presente entre essa molécula e a superfície do catalisador. Mais do que isso, há uma alta energia de ativação para a hidrogenação inicial do CO adsorvido para a maioria dos materiais e, mesmo quando ocorre a formação da espécie HCO, há alta probabilidade de que ela sofra reação reversa por sua alta instabilidade na superfície de modo que, mesmo parte do CO que seja hidrogenado, pode sofrer reversão. A maioria dos catalisadores, incluindo o catalisador comercial $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ segue, preponderantemente, essa rota.

Já a segunda rota é conhecida como Rota do Formiato. De acordo com Kattel *et al.* (2016), ela se inicia com a adsorção de CO_2 e H_2 gerando uma espécie de formiato adsorvida (HCOO). Essa espécie sofre hidrogenações sucessivas gerando as espécies H_2COO e H_2COOH que, então, sofre clivagem de uma das ligações C-O gerando as espécies H_2CO e OH. A espécie OH se hidrogena e desorve como uma molécula de água e a espécie H_2CO se hidrogena até gerar o metanol que, por sua vez, se desorve da superfície.

Essa segunda rota não gera CO como intermediário o que favorece fortemente maior seletividade a metanol. O problema com essa rota, no entanto, é que a etapa da clivagem da ligação C-O presente no intermediário H_2COO é muito pouco favorecida e, quando ocorre, apresenta alta probabilidade de reversão levando de volta à formação de H_2COO que permanece na superfície adsorvido, bloqueando os sítios.

Estudos teóricos recentes usando a teoria do funcional de densidade estabeleceram que em catalisadores baseados em óxido de índio, a reação segue, preponderantemente, a rota do formiato. Nos sítios ativos desses materiais a barreira energética para hidrogenação das espécies H_2COO é consideravelmente reduzida em relação a outros catalisadores já estudados (Ye *et al.*, 2012; Ye *et al.*, 2013).

Além disso, utilizando catalisadores baseados em índio, a produção de CO decorrente da reversa da reação de deslocamento gás-água que ocorre em menor proporção tende a ser baixa uma vez que a energia de adsorção dessa molécula nos sítios ativos é alta comparada a outros materiais, o que desfavorece sua desorção. Além disso, assim como para o H_2COO , há baixa energia de ativação para a hidrogenação do monóxido de carbono comparado a outros catalisadores (Bielz *et al.*, 2011; Ye *et al.* 2013 e Martin *et al.*, 2016).

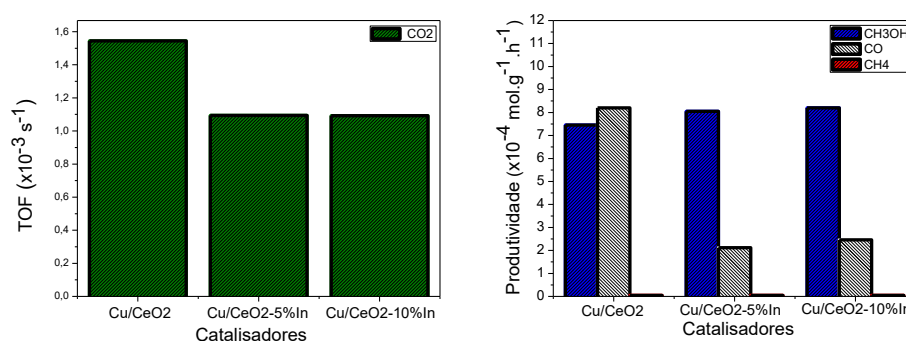
Além dos efeitos individuais advindos da presença do índio nos catalisadores, ocorre também um efeito sinérgico de maior geração de vacâncias no óxido de cério devido às diferenças de valência entre esses elementos (McFarland e Metiu 2012).

A geração dessas vacâncias leva a um efeito de maior basicidade nos catalisadores contendo índio como pode ser observado pelos resultados de basicidade provenientes da análise de desorção de CO_2 a temperatura programada. E, de acordo com revisões amplas publicadas por Porosoff *et al.* (2016) e Wang *et al.* (2011) e muitos outros trabalhos específicos com o de Bansode *et al.* (2013) e Guo *et al.* (2011), uma vez que, pelas duas rotas mecanísticas principais, o CO_2 e muitos dos intermediários importantes para geração do metanol apresentam caráter ácido, um aumento na basicidade dos catalisadores se mostra benéfico à seletividade geral do processo de hidrogenação de CO_2 a metanol através de interações do tipo ácido-base de Lewis que desfavorecem a desorção desses compostos.

Portanto, percebe-se que as diferenças nos desempenhos catalíticos dos materiais advêm de contribuições individuais da presença de índio, de contribuições sinérgicas da interação entre esse elemento e o cério que alteram a basicidade, do teor e dispersão entre os sítios metálicos e óxidos na superfície e, da relação de ocorrência e preponderância entre as duas rotas mecanísticas possíveis bem como das diferenças na energia de ativação para a hidrogenação de certos intermediários chave do processo.

Os valores de frequência de turnover (TOF) para o CO_2 e os de produtividade molar para os principais produtos obtidos para cada um dos catalisadores foram calculados e se encontram na figura 2. Os valores de TOF foram normalizados pela área metálica de cobre de superfície

Figura 2. Frequência de turnover para o CO_2 e produtividade molar de cada um dos principais produtos obtidos pelos catalisadores Cu/CeO_2 , $\text{Cu/CeO}_2\text{-5\%In}$ e $\text{Cu/CeO}_2\text{-10\%In}$



É possível verificar que há diminuição nos valores TOF dos catalisadores dopados com índio em relação ao catalisador Cu/CeO_2 o que é condizente ao se considerar os menores valores de dispersão do cobre e de teor de óxido na superfície dos catalisadores, fatores esses que influem diretamente na eficiência dos sítios ativos presentes nas regiões de interface conforme já discutido.

No entanto, a significância do aumento na seletividade superou a diminuição nos valores de TOF ao se constatar que a produtividade molar de metanol aumenta nos catalisadores contendo índio apesar da diminuição nas taxas de conversão. Mais que isso, os valores de produtividade para o CO diminuem drasticamente nos materiais contendo índio comparado ao catalisador Cu/CeO_2 .

Portanto, apesar da menor conversão de CO_2 , foi possível obter maiores quantidades de metanol em termos absolutos com os catalisadores dopados em um processo mais seletivo com menor geração dos demais produtos.

Conclusão

O decréscimo nos valores de conversão verificado para os catalisadores dopados ocorreu em razão da menor dispersão do cobre e menor porcentagem de óxido na superfície comparados ao catalisador não modificado.

Os catalisadores promovidos com índio apresentaram aumento expressivo na seletividade para o metanol devido a efeitos individuais e sinérgicos advindos da presença de índio na estrutura que incluem baixa energia de ativação para hidrogenação de certos intermediários adsorvidos, ocorrência da reação predominantemente pela rota do formiato conforme estabelecido por cálculos teóricos e aumento da basicidade em virtude da geração de vacâncias na estrutura da céria.

O aumento na seletividade ao metanol compensou a diminuição na conversão se mostrando mais significativo de modo que, com os catalisadores dopados, foi possível obter maior produtividade molar de metanol em comparação ao catalisador Cu/CeO_2 não modificado além de expressiva queda na produtividade de CO .

Referencial Bibliográfico

BANSODE, A.; TIDONA B.; VON ROHR, R.; URAKAWA, A. Impact of K and Ba promoters on CO_2 hydrogenation over $\text{Cu/Al}_2\text{O}_3$ catalysts at high pressure. *Catal. Sci. Technol.*, v. 3, n. 3, p. 767-778, 2013.

- BÊCHE, E.; CHARVIN, P.; PERARNAU, D.; ABADANADES, S.; FLAMAN, G. Ce 3d XPS investigation of cerium oxides and mixed cerium oxides ($\text{Ce}_x\text{Ti}_y\text{O}_z$). *Surface and Interface Analysis*, v. 40, p. 264-267, 2008.
- BERSANI, M.; GUPTA, K.; MISHRA, A.; LANZA, R.; TAYLOR, R.; ISLAM, H.; HOLLINGSWORTH, N.; HARDACRE, C.; LEEUW, N.; DARR, J. Combined EXAFS, XRD, DRIFTS, and DFT Study of Nano Copper-Based Catalysts for CO_2 Hydrogenation. *ACS Catalysis*, v. 6, n. 9, p. 5823-5833, 2016.
- BIELZ, T.; LORENZ, H.; MANN, P.; KLOTZER, B.; PENNER, S. Water-gas shift and formaldehyde reforming activity determined by defect. Chemistry of polycrystalline In_2O_3 . *Journal of physical chemistry C*, v.115, p.6622-6628, 2011.
- CRAKE, A.; CHRISTOFORIDIS, K.; KAFIZAS, A.; ZAFEIRATOS, S.; PETIT, C. CO_2 capture and photocatalytic reduction using bifunctional TiO_2/MOF nanocomposites under UV-vis irradiation. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 210, p. 131-140, 2017.
- FIORDALISO, E.; SHARAFUTDINOV, I.; CARVALHO, H.; GRUNWALDT, J.; HANSEN, T.; CHORKENDORFF, I.; WAGNER, J.; DAMSGAARD, C. Intermetallic GaPd_2 Nanoparticles on SiO_2 for Low-Pressure CO_2 Hydrogenation to Methanol: Catalytic Performance and In Situ Characterization. *ACS Catalysis*, v. 5, n. 10, p. 5827-5836, 2015.
- GOEPPERT, A.; CZAUN, M.; JONES, J.; PRAKASH, G.; OLAH, G. Recycling of carbon dioxide to methanol and derived products - closing the loop. *Chem Soc Rev*, v. 43, n. 23, p. 7995-8048, Dec 07 2014.
- GRACIANI, J.; MUDIYANSELAGE, K.; XU, F.; BABER, A.; EVANS, J.; D. SENANAYAKE, S.; STACCHIOLA, D.; LIU, P.; HRBEK, J.; SANZ, J.; RODRIGUEZ, J. Catalysis. Highly active copper-ceria and copper-ceria-titania catalysts for methanol synthesis from $\text{CO}(2)$. *Science*, v. 345, n. 6196, p. 546-50, 2014.
- GUO, X.; MAO, D.; LU, G.; WANG, S.; WU, G. The influence of La doping on the catalytic behavior of Cu/ZrO_2 for methanol synthesis from CO_2 hydrogenation. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 345, n. 1-2, p. 60-68, 2011.
- KATTEL, S.; YAN, B.; YANG, Y.; CHEN, J.; LIU, P. Optimizing Binding Energies of Key Intermediates for CO_2 Hydrogenation to Methanol over Oxide-Supported Copper. *J Am Chem Soc*, v. 138, n. 38, p. 12440-50, 2016.
- LOU, Y.; MA, J.; CAO, X.; WANG, L.; DAI, Q.; ZHAO, Z.; CAI, Y.; ZHAN, W.; GUO Y.; LU, G.; GUO, Y. Promoting effects of In_2O_3 on Co_3O_4 for CO oxidation: Tuning O_2 activation and CO adsorption strength simultaneously. *ACS Catalysis*. V. 4, p. 4143-4152, 2014.
- MA, L.; SEO, C.; CHEN, X.; SUN, K.; SCHWANK, J. Indium-doped Co_3O_4 nanorods for catalytic oxidation of CO and C_3H_6 towards Diesel Exhaust. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 222, p. 44-58, 2018.
- MARTIN, O.; MARTÍN, A.; MONDELLI, C.; MITCHELL, S.; SEGAWA, T.; HAUERT, R.; DROUILLY, C.; CURULLA-FERRÉ D.; PÉREZ-RAMÍREZ, J. Indium Oxide as a Superior Catalyst for Methanol Synthesis by CO_2 Hydrogenation. *Angew Chem Int Ed Engl*, v. 55, n. 21, p. 6261-5, 2016.
- MCFARLAND, E. W.; METIU, H. Catalysis by doped oxides. *Chem Rev*, v. 113, n. 6, p. 4391-427, 2013.
- NAIK, M.; SALKER, A. Effect of indium doping on magnetic properties of cerium oxide Nanoparticles. *Materials Chemistry and Physics*, v. 212, p. 336-342, 2018.
- OUYANG, B.; TAN, W.; LIU, B. Morphology effect of nanostructure ceria on the Cu/CeO_2 catalysts for synthesis of methanol from CO_2 hydrogenation. *Catalysis Communications*, v. 95, p. 36-39, 2017.
- POROSOFF, M. D.; YAN, B.; CHEN, J. G. Catalytic reduction of CO_2 by H_2 for synthesis of CO, methanol and hydrocarbons: challenges and opportunities. *Energy Environ. Sci.*, v. 9, n. 1, p. 62-73, 2016.
- RODRIGUEZ, J.; LIU, P.; STACCHIOLA, D.; SENANAYAKE, S.; WHITE, M.; CHEN, J. Hydrogenation of CO_2 to Methanol: Importance of Metal-Oxide and Metal-Carbide Interfaces in the Activation of CO_2 . *ACS Catalysis*, v. 5, n. 11, p. 6696-6706, 2015.
- WANG, W.; WANG, S.; MA, X.; GONG, J. Recent advances in catalytic hydrogenation of carbon dioxide. *Chem Soc Rev*, v. 40, n. 7, p. 3703-27, Jul 2011.
- YE, J.; LIU, C.; GE, Q. DFT Study of CO_2 Adsorption and Hydrogenation on the In_2O_3 Surface. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 116, n. 14, p. 7817-7825, 2012.
- YE, J.; LIU, C.; MEI, D.; GE, Q. Active Oxygen Vacancy Site for Methanol Synthesis from CO_2 Hydrogenation on $\text{In}_2\text{O}_3(110)$: A DFT Study. *ACS Catalysis*, v. 3, n. 6, p. 1296-1306, 2013.