

Diferentes Perspetivas para a Valorização de CO₂ a Álcoois Utilizando Catálise Heterogénea

>
Pedro Vidinha

Different Perspectives Towards the Valorisation of CO₂ Using Heterogeneous Catalysis.

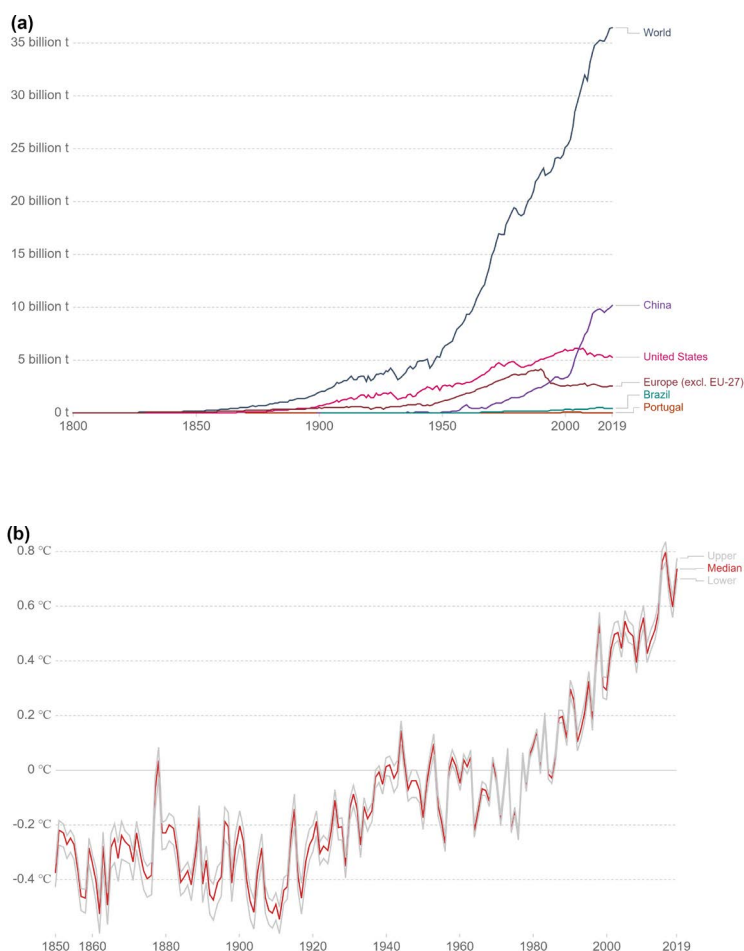
The urgent need to reduce the amount of CO₂ present in the atmosphere, as well as the incentives to create a circular economy have motivated the development of numerous initiatives towards the capture and utilization of CO₂. Alcohols, in particular methanol and ethanol, have been identified as key molecules towards the creation of an anthropogenic carbon cycle. Both molecules can be obtained from CO₂ using different catalytic approaches and subsequently be used in several upgrading processes leading to a more sustainable chemical industry. The goal of this work is to give an overview about the role of heterogeneous catalysis on this emerging circular economy based on CO₂. Due to its biodiversity and the enormous experience of its bioethanol market segment, Brazil emerges as important player for the development and implementation of CO₂ valorisation processes.

A necessidade urgente em diminuir a quantidade de CO₂ presente na atmosfera, bem como os estímulos para a criação de uma economia circular, têm motivado o desenvolvimento de inúmeras iniciativas visando a captura e utilização de CO₂. Os álcoois, em particular o metanol e o etanol, têm sido apontados como moléculas essenciais para a criação de um ciclo de carbono antropogénico. Estas podem ser obtidas a partir de CO₂ utilizando diferentes processos catalíticos e posteriormente utilizadas em vários processos de “upgrading”, conduzindo a uma indústria química mais sustentável. O presente trabalho tem como objetivo dar uma visão global sobre as diferentes possibilidades que a catálise heterogénea oferece para a criação de uma economia circular baseada no CO₂. Devido à sua biodiversidade e à enorme experiência do seu setor sucroalcooleiro, o Brasil poderá constituir um polo crucial para o desenvolvimento e implementação de tecnologias emergentes para a valorização do CO₂.

A reversão das alterações climáticas é um dos grandes desafios enfrentados pela humanidade, sendo que a sua resolução está longe de ser consensual pois requer mudanças dramáticas, não só nas políticas governamentais mas fundamentalmente no comportamento social. Por exemplo, apesar da correlação entre o aquecimento global e os gases de efeito de estufa ser um assunto profundamente estudado pela comunidade científica, o negacionismo da ciência por pressupostos ideológicos e/ou comerciais tem sido um dos fatores impeditivos da criação de uma grande consciencialização global para a resolução deste problema [1,2]. Aliás, apesar dos diversos tratados para as mudanças climáticas, as emissões de gases de efeito estufa cresceram exponencialmente nas últimas duas décadas, atingindo o valor histórico de 36,4 Gt de CO₂ em 2019 (Figura 1) [3,4].

Neste ponto, a redução das emissões de CO₂ já não é condição suficiente para reverter o fenómeno das alterações climáticas, por isso são urgentes medidas mais rigorosas visando a redução da quantidade de CO₂ na atmosfera. Deste modo, o conceito de captura e utilização ou armazenamento de carbono (CCU, do inglês *Carbon Capture and Utilization* ou CCS, do inglês *Carbon Capture and Storage*) tem sido globalmente divulgado. No entanto, apesar de não existir uma solução única para o problema do CO₂, a conversão deste em combustíveis e produtos químicos com valor acrescentado pode dar origem a uma economia circular de carbono e com isso desenvolver um novo segmento de mercado. Assim, apesar das questões relacionadas com fornecimento de H₂, existe um enorme interesse académico e comercial para desenvolver novos processos de hidrogenação de CO₂. Neste sentido,

Figura 1 – Emissões anuais de CO₂ resultantes da queima de combustíveis fósseis (a) e variação média da temperatura global entre 1850 e 2019 (b). Fonte: ourworldindata.org [4].



a conversão seletiva de CO₂ a CO, CH₄, CH₃OH, éter dimetílico, olefinas, aromáticos, hidrocarbonetos e álcoois superiores tem sido amplamente estudada, principalmente utilizando catálise heterogênea [5-7].

A fábrica Georg Olah em Grindavik na Islândia é até agora o único local onde é realizada a hidrogenação de CO₂ em larga escala. Esta fábrica produz metanol (Vulcanol®) usando energia hidroelétrica e geotérmica [8]. No entanto, apesar do enorme sucesso deste processo, as condições específicas que o viabilizam são difíceis de ser reproduzidas em outros pontos do planeta, uma vez que o calor do processo é basicamente “gratuito”, em que o hidrogénio é produzido localmente a partir da energia elétrica gerada por conversão geotérmica e, obviamente, existe uma elevada disponibilidade de CO₂. Na verdade, a disponibilidade de CO₂ não é um assunto trivial, uma vez que muitas fontes de emissão consistem em misturas gasosas complexas e geralmente resultam de gases de combustão que precisam de ser purificados antes de passar por um

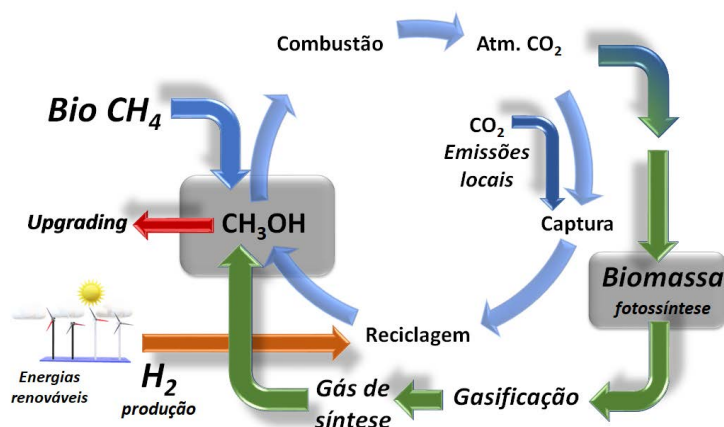
processo de valorização. Por outro lado, a dispersão destas emissões é igualmente um factor que inviabiliza, em muitos casos, a implementação de sistemas de sequestro e transformação. Assim, uma das soluções para a reutilização de CO₂ poderá estar na utilização de fontes mais limpas deste gás que resultam, por exemplo, de processos de produção de bioenergia. Aliás, estas fontes têm sido apontadas como soluções promissoras para a implantação de processos que visem a captura e a valorização do CO₂ [9-11]. A implementação deste tipo de estratégia assume um papel extremamente relevante no atual panorama económico brasileiro, especialmente impulsionado pela indústria do bioetanol. Em 2020, o Brasil alcançou a produção histórica de 35,6 bilhões de litros provenientes de cana-de-açúcar, um acréscimo de 7,5% em relação à colheita de 2018/19 [12]. Neste momento, o Brasil é o segundo maior produtor global de etanol logo atrás dos Estados Unidos, que lideram esta classificação com uma produção anual aproximada de 60 bilhões de litros (dados de 2019) [13]. Se se levar em linha de conta que a razão molar CO₂/C₂H₅OH é 1, consegue-se perspetivar a enorme quantidade de CO₂ produzida durante este processo e cuja esmagadora maioria é descartada na atmosfera. De facto, a utilização deste CO₂ em processos de valorização, especialmente para aqueles que visam a produção de álcoois (e.g. hidrogenação), poderá não só aumentar a produção de biocombustíveis provenientes das fábricas de etanol, mas também reduzir drasticamente as emissões de CO₂ associadas a esta atividade industrial.

Por outro lado, algumas das fábricas de bioetanol queimam bagaço da cana-de-açúcar para produzir energia elétrica, o que significa que uma importante quantidade de calor está disponível e poderá ser usada na eventual transformação catalítica de CO₂. Deste modo, as condições da indústria brasileira de bioetanol replicam, em certa medida, as condições que permitiram a conversão do CO₂ na Islândia: disponibilidade de fontes sustentáveis de calor e energia e disponibilidade de uma fonte limpa de CO₂. No entanto, para explorar este enorme potencial é essencial desenvolver um processo eficiente e seletivo para converter o CO₂ em álcoois. Neste âmbito, diferentes estratégias catalíticas têm sido propostas para efetuar a hidrogenação do CO₂ [14,15].

Apesar dos inúmeros conceitos catalíticos desenvolvidos para efetuar a valorização do CO₂, a catálise heterogênea tem sido uma das estratégias mais estudadas para este efeito [5,6,16]. Este facto deve-se sobretudo ao enorme *know-how* da indústria sobre a implementação, *scale-up* e operação deste tipo de processo catalítico. Neste sentido, a hidrogenação do CO₂ a CH₃OH (metanol) tem sido um dos processos mais intensamente estudados para a produção de álcoois a partir do CO₂ utilizando catálise heterogênea. Este facto deve-se não só à maior facilidade de formar

este álcool, pois a transformação envolve apenas a hidrogenação direta do CO_2 , mas também ao facto de o metanol ser considerado uma molécula de plataforma fundamental para integração numa economia circular do carbono [8,17] (Figura 2).

Figura 2 - Economia circular do carbono baseada em CO_2 utilizando o metanol como molécula de plataforma.



De outra forma, a substituição direta da gasolina por metanol em motores de combustão interna tem sido apontada como uma opção bastante viável para reduzir a utilização dos combustíveis fósseis na mobilidade urbana [18,19]. A ser implementada, esta estratégia poderá ter um impacto importante na melhoria da saúde pública, pois ao contrário do metanol, o uso de combustíveis fósseis é fortemente responsável pela poluição do ar urbano. Este facto é responsável pelo aumento da ocorrência de doenças respiratórias devido à inflamação alveolar, conforme demonstrado por diferentes estudos epidemiológicos [20]. Assim, a economia do metanol derivado de CO_2 pode contribuir de uma forma importante para a mitigação do efeito de estufa, contribuindo igualmente para melhoria da poluição urbana e da saúde pública. Aliás, a procura de metanol tem crescido apreciavelmente em todo o mundo, sendo essa tendência de crescimento ainda mais evidente na China, onde o governo estabeleceu metas ambiciosas para combater a poluição do ar [21]. Neste contexto, o metanol como combustível ou molécula de plataforma surge como uma das mais promissoras soluções de transição energética. Portanto, o desenvolvimento de novos materiais catalíticos tem sido fortemente dirigido para esta área.

Tal como referido anteriormente, o único processo em grande escala de conversão de CO_2 em metanol é o Vulcanol®. Este processo utiliza óxido de cobre (CuO), óxido de zinco (ZnO) e/ou óxido de alumínio (Al_2O_3) como catalisadores [22]. Assim, têm sido realizados diversos estudos com o intuito de melhorar a atividade dos catalisadores de CuO e ZnO . Por exemplo, Huang

et al. [23] demonstraram que a adição de dióxido de zircónio (ZrO_2) a um catalisador de CuO e ZnO permitia melhorar substancialmente a sua conversão e seletividade para metanol (e.g. 32,9% e 45,8% de MeOH a 240°C). Outro bom exemplo que foi descrito por Arena *et al.* [24], consiste na preparação de um catalisador de $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{ZrO}$ exibindo uma seletividade de 97% para metanol. Contudo, apesar deste resultado positivo, a conversão de CO_2 foi apenas de 2,7%. Apesar dos esforços para melhorar os catalisadores à base de cobre, estes continuam a exibir duas importantes limitações: a formação significativa de monóxido de carbono (CO) e a baixa seletividade para metanol para altas taxas de conversão [25–27]. De facto, só através de um aumento expressivo da razão CO_2/H_2 é possível atingir um alto desempenho para catalisadores baseados em cobre. Por exemplo, os estudos de Bansode *et al.* [28] mostraram que era possível obter uma seletividade de 98% para uma conversão de 95% de CO_2 caso a razão entre CO_2/H_2 fosse de 1:10 e a pressão do sistema fosse de 360 bar. Apesar dos ótimos resultados obtidos nestas condições, o custo do H_2 tem sido apontado como o principal factor de viabilidade económica do processo de conversão de CO_2 em metanol [29]. Este facto é válido, mesmo que o H_2 seja produzido a partir da eletrólise da água e utilizado na proporção de 1:3 [30]. Assim, um processo que utiliza uma razão de CO_2/H_2 de 1:10 dificilmente será viável do ponto de vista económico. A procura de um processo altamente seletivo que exiba conversões apreciáveis tem motivado diferentes grupos de investigação a desenvolver novas estratégias catalíticas baseadas em diferentes metais [16,31]. Embora o custo económico dos metais envolvidos no catalisador seja um factor importante para a viabilidade económica de qualquer processo industrial, os catalisadores produzidos a partir de metais mais baratos, como cobre ou zinco, apresentam uma desvantagem importante, relacionada com a sua incompatibilidade com a água ou até mesmo com a humidade presente na mistura gasosa. Aliás, estes são desativados em contacto com a água e com altas pressões parciais de CO_2 [8].

Todavia, mesmo utilizando os metais nobres comumente ativos em hidrogenações, como Pd, Pt, Ir, Rh ou Ag, a seletividade continua a ser um problema. Este facto é particularmente evidente para taxas de conversão de CO_2 superiores a 10% onde o CO e o CH_4 (metano) passam a ser os produtos preferencialmente formados [7,32–37]. Este exemplo mostra que a introdução de metais nobres no catalisador nem sempre melhora o seu desempenho catalítico. Deste modo, têm sido avaliadas outras estratégias para resolver esta questão. Por exemplo, há algumas décadas, o rénio em óxido de cério (Re/CeO_2) e o rénio em dióxido de zircónio (Re/ZrO_2) foram descritos por Hattori *et al.* [37] na

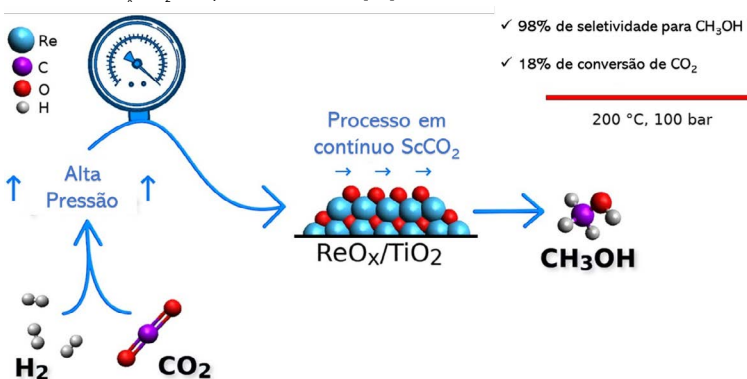
hidrogenação de CO_2 a metanol. A atenção gerada sobre catalisadores baseados em rênio não foi significativa pois os principais produtos formados foram o CO e o metano. Não obstante, os catalisadores de rênio têm sido testados em diferentes reações. Por exemplo, Braca *et al.* [38] testaram diferentes catalisadores baseados em rênio na hidrogenólise de ésteres fórmicos a metanol. Por outro lado, os catalisadores de rênio têm sido igualmente utilizados na hidrogenação de grupos carbonilo e carboxílico, tanto em catálise heterogênea como homogênea, apresentando ótimos resultados em termos de conversão [39–43]. Mais recentemente, Ting *et al.* [44] descreveram a conversão de CO_2 a metanol utilizando um catalisador de Re/TiO_2 [44]. Neste caso, os autores procederam à conversão do CO_2 em *batch* utilizando 1,4-dioxano como solvente e uma razão de CO_2/H_2 de 1:5 a 150 °C e 60 bar durante 24 h. Nessas condições, obtiveram uma seletividade de 82% para o metanol sendo o monóxido de carbono o produto secundário mais abundante [45].

Para além da melhoria do catalisador, outras abordagens têm sido igualmente testadas com o intuito de melhorar a conversão e seletividade desta reação. Por exemplo, a utilização de altas pressões e temperaturas tem sido uma estratégia bem sucedida para melhorar tanto a conversão como a seletividade para o metanol [46–48]. Por sua vez, a utilização de CO_2 supercrítico (scCO_2) ($P_c = 73 \text{ bar}$ e 31 °C) não tem sido particularmente muito estudada na conversão de CO_2 a metanol através de catálise heterogênea. Evdokimenko *et al.* [49] e Bogdan *et al.* [50] relataram, respetivamente, a hidrogenação de CO_2 a monóxido de carbono e a metano em condições supercríticas utilizando diferentes catalisadores. Porém, nenhum dos autores estudou a reação abaixo do ponto crítico da mistura, e por isso estes estudos não permitem esclarecer por completo o efeito benéfico das condições supercríticas na taxa de conversão e seletividade. Por outro lado, Kommoß *et al.* [47] realizaram a hidrogenação de CO_2 a metanol utilizando um catalisador de $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ a 150 bar obtendo uma conversão de aproximadamente 30% com uma seletividade de 30% para metanol. Este resultado mostra que para este catalisador em particular não existe vantagem em realizar esta reação muito acima do ponto crítico.

Recentemente o nosso grupo descreveu um processo de fluxo em condições supercríticas utilizando o catalisador $\text{ReO}_x/\text{TiO}_2$ (Figura 3) [50]. O uso de uma pressão elevada permitiu que este sistema convertesse uma apreciável quantidade de CO_2 quase exclusivamente em metanol. Os resultados demonstraram que a 200 °C a seletividade para metanol foi de 98% enquanto a conversão de CO_2 foi aproximadamente de 18%. O aumento da temperatura para 250 °C levou a um incremento da taxa de conversão ($\approx 40\%$), no entanto

este aumento deveu-se essencialmente à formação de metano. Aliás, até onde sabemos, esta é uma das melhores correlações descritas na literatura entre taxa de conversão e seletividade para metanol, uma vez que os restantes processos descritos que empregam razões CO_2/H_2 de 1:4 ou ligeiramente superiores, necessitam de comprometer as taxas de conversão para aumentar a seletividade até estes valores. Por outro lado, este trabalho demonstrou igualmente através de um estudo *in situ*, utilizando espectroscopia de transformada de Fourier de infravermelho de refletância difusa (DRIFTS, do inglês *Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy*), que a produção de metanol seguia a via do formiato (HCOO^*) em vez da via da reação de deslocamento gás-água reversa (RWGS, do inglês *Reverse Water-Gas Shift*) que envolve a formação de uma espécie adsorvida de monóxido de carbono ($^*\text{CO}$).

Figura 3 - Processo de fluxo para hidrogenação do CO_2 em metanol em condições supercríticas utilizando o catalisador $\text{ReO}_x/\text{TiO}_2$. Adaptada da referência [50].



Apesar do conhecimento sobre a conversão de metanol, a produção de álcoois superiores diretamente do CO_2 teve, até ao momento, sucesso bastante limitado [5,51,52]. Etanol e álcoois superiores são usados para algumas aplicações devido à sua maior densidade energética e poderem gerar produtos mais complexos em vários processos industriais. A ativação do CO_2 em superfícies catalíticas geralmente passa por duas rotas principais: a rota do formiato, em que o CO_2 adsorvido é hidrogenado em intermediários de formiato ($^*\text{HCOO}/^*\text{HCOH}$), ou a rota RWGS, em que o CO_2 adsorvido é dissociado, formando um intermediário de CO adsorvido ($^*\text{CO}$). Os intermediários $^*\text{HCOO}$ e $^*\text{CO}$ podem ser potencialmente hidrogenados a metanol ou metano, dependendo do catalisador e das condições de reação. Na verdade, ambas as vias podem ocorrer na mesma superfície do catalisador [37]. No entanto, o intermediário $^*\text{CO}$, em vez de ser diretamente hidrogenado, pode reagir com outras espécies adsorvidas, como por exemplo $^*\text{CH}_3$ ou $^*\text{HCOO}/^*\text{HCOH}$, conduzindo a um aumento da cadeia hidrocarbonada seguindo uma rota

mecanística semelhante à síntese de Fischer-Tropsch (FT) [53]. Esses fenômenos estão intimamente ligados à composição do catalisador, ou seja, aos metais ativos, à interação metal-suporte e à estrutura tridimensional do material. Assim, para obter etanol diretamente a partir de CO₂, é vital que o catalisador favoreça os mecanismos de acoplamento C-C, como a adição de *CO às espécies *CH₃ ou *HCOO/*HCOOH [54,55]. O trabalho de Caparrós *et al.* [56] é um bom exemplo para ilustrar a importância da interação metal-suporte. Os autores mostraram que através de um processo de fluxo utilizando um catalisador de Pd/Fe₃O₄, ≈ 1% de CO₂ poderia ser hidrogenado diretamente a etanol com uma seletividade de 98%, desde que a síntese do catalisador formasse átomos únicos de Pd em vez de nanopartículas. Além disso, mostraram igualmente que a troca da magnetite por outros suportes alterava dramaticamente a seletividade para CO ou desativava totalmente o catalisador.

Por outro lado, as versões modificadas dos catalisadores à base de cobre, tradicionalmente utilizados na síntese de metanol a partir de CO₂, mostraram igualmente capacidade de hidrogenar CO₂ a etanol. Embora exibam uma conversão geralmente em torno de 20%, são bastante menos seletivos para etanol (≈ 10%) [54]. Por outro lado, a produção de etanol a partir de CO₂ pode igualmente ser realizada com catalisadores à base de ferro e cobalto, que são metais ativos frequentemente utilizados no processo de Fischer-Tropsch [57]. Todavia, estes catalisadores apresentam conversões baixas. De salientar ainda que a combinação de metais tradicionalmente usados na síntese de metanol, como o cobre, com os empregados no processo FT, como o Fe ou Co, têm mostrado resultados promissores. Por exemplo, Takagawa *et al.* [58] mostraram que através de um catalisador de óxido de cobre-ferro era possível obter uma conversão de 44% de CO₂ com uma seletividade para etanol de 19,5% a 300 °C e 70 bar.

Tal como mencionado anteriormente para a conversão de CO₂ a metanol, o rênio tem sido igualmente utilizado como um promotor em catalisadores de FT baseados em cobalto, melhorando quer a sua conversão quer a sua seletividade [59]. Além disso, o rênio foi igualmente testado em combinação com o óxido de ferro na hidrogenação do CO, aumentando a sua seletividade para álcoois [60]. Apesar do custo elevado do rênio (US\$ 1500/kg em 2019), a introdução deste metal tem sido uma tendência crescente dos fabricantes de catalisadores [61]. Por exemplo, em 2018/2019, a procura de catalisadores de rênio foi estimada em nove toneladas por ano, 75% dos quais com utilização em processos de reforma catalítica. O restante foi consumido na produção de catalisadores para a produção de etileno (C₂H₄O), processos

gás-líquido (GTL, do inglês *Gas-to-Liquids*) e outros usos menores. Este aumento da procura deveu-se ao facto de que a introdução de pequenas quantidades de rênio (0,1-5%) permite melhorar significativamente a performance catalítica, melhorando a conversão, seletividade e estabilidade de diferentes processos, nomeadamente a valorização do CO₂ [61].

Em suma, a valorização do CO₂ em álcoois apresenta-se como uma área bastante promissora para a criação de um ciclo para o CO₂ antropogénico mostrando que moléculas como o metanol ou o etanol podem ser excelentes propostas como blocos de construção para diferentes processos industriais. A perspectiva brasileira neste campo é extraordinariamente atraente pois o etanol também pode ser uma plataforma para a produção de diferentes compostos químicos. Aliás, nos últimos anos tem-se assistido ao ressurgimento da *etanolquímica*, não só pelo facto da indústria do etanol ter ficado mais competitiva em termos de custo, mas também pelo aumento da procura pública por produtos mais seguros e provenientes de recursos renováveis. Um excelente exemplo desse renascimento foi trazido pela empresa química brasileira Braskem, que é o maior produtor global de biopolietileno (bioPET) a partir do etanol. No entanto, para que este cenário seja uma realidade nesta década, deverão ser realizadas melhorias significativas no desenvolvimento dos catalisadores para incrementar sobretudo a seletividade, especialmente no que diz respeito à produção de álcoois superiores.

Agradecimentos

O autor agradece o apoio financeiro da CAPES, CNPq, FAPESP (2015/14905-0) e da FAPESP/SHELL Brasil por meio do Centro de Pesquisa para Inovação em Gás - RCGI (Projeto FAPESP 2014/50279-4), promovido pela Universidade de São Paulo, e com o apoio da ANP (Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis) por meio do regulamento da taxa de P&D.

Referências

- [1] J. C. Fyfe, N. P. Gillett, F. W. Zwiers, *Nat. Clim. Chang.* **2013**, 3, 767–769. DOI: 10.1038/nclimate1972.
- [2] M. Huber, R. Knutti, *Nat. Geosci.* **2014**, 7, 651–656. DOI: 10.1038/ngeo2228.
- [3] IEA, "Emissions – Global Energy & CO₂ Status Report 2019 – Analysis – IEA" **2019**. [Online]: [iea.org/reports/global-energy-co2-status-report-2019](https://www.iea.org/reports/global-energy-co2-status-report-2019) (acedido em 09/01/2021).
- [4] H. Ritchie, M. Roser, "CO₂ and Greenhouse Gas Emissions – Our World in Data," **2017**. [Online]: ourworldindata.org/co2-and-other-greenhouse-gas-emissions (acedido em 22/03/2021).
- [5] R.-P. Ye, J. Ding, W. Gong, M. D. Argyle, Q. Zhong, Y. Wang, C. K. Russell, Z. Xu, A. G. Russell, Q. Li, M. Fan, Y.-G. Yao, *Nat. Commun.* **2019**, 10, 5698. DOI: 10.1038/s41467-019-13638-9.
- [6] J. Zhong, X. Yang, Z. Wu, B. Liang, Y. Huang, T. Zhang, *Chem. Soc. Rev.* **2020**, 49, 1385–1413. DOI: 10.1039/c9cs00614a.

- [7] I. U. Din, M. S. Shaharun, M. A. Alotaibi, A. I. Alharthi, A. Naeem, *J. CO₂ Util.* **2019**, 34, 20–33. DOI: 10.1016/j.jcou.2019.05.036.
- [8] A. Goepfert, M. Czaun, J. P. Jones, G. K. S. Prakash, G. A. Olah, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, 43, 7995–8048. DOI: 10.1039/c4cs00122b.
- [9] Q. Zhanga, Nurhayatib, C.-L. Cheng, D. Nagarajan, J.-S. Chang, J. Hu, D.-J. Lee, *Appl. Energy* **2017**, 206, 364–371. DOI: 10.1016/j.apenergy.2017.08.193.
- [10] N. V. D. Assen, L. J. Müller, A. Steingrube, P. Voll, A. Bardow, *Environ. Sci. Technol.* **2016**, 50, 1093–1101. DOI: 10.1021/acs.est.5b03474.
- [11] F. D. Meylan, V. Moreau, S. Erkman, *J. CO₂ Util.* **2015**, 12, 101–108. DOI: 10.1016/j.jcou.2015.05.003.
- [12] “Brasil alcança a maior produção de etanol da história — Português (Brasil).” gov.br/pt-br/noticias/agricultura-e-pecuaria/2020/04/brasil-alcanca-a-maior-producao-de-etanol-da-historia (acedido em 17/03/2021).
- [13] “Conab - (ATUALIZADO) - Produção de etanol no Brasil mantém recorde com 33,14 bilhões de litros.” conab.gov.br/ultimas-noticias/2859-producao-de-etanol-no-brasil-mantem-recorde-e-alcanca-33-58-bilhoes-de-litros (acedido em 17/03/2021).
- [14] M. Aresta, A. Dibenedetto, *J. Braz. Chem. Soc.* **2014**, 25, 2215–2228. DOI: 10.5935/0103-5053.20140257.
- [15] A. H. Braga, P. Vidinha, L. M. Rossi, *Curr. Opin. Green Sustain. Chem.* **2020**, 26, 100386. DOI: 10.1016/j.cogsc.2020.100386.
- [16] R. Guil-López, N. M. Toledo, J. Llorente, E. Millán, B. Pawelec, J. L. G. Fierro, R. M. N. Yerga, *Materials* **2019**, 12, 3902. DOI: 10.3390/ma12233902.
- [17] G. A. Olah, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 2636–2639. DOI: 10.1002/anie.200462121.
- [18] M. Brusstar, M. Stuhldreher, D. Swain, W. Pidgeon, *SAE Technical Papers* **2002**, 2002-01-2743. DOI: 10.4271/2002-01-2743.
- [19] M. B. Çelik, B. Özdaylan, F. Alkan, *Fuel* **2011**, 90, 1591–1598. DOI: 10.1016/j.fuel.2010.10.035.
- [20] A. Seaton, D. Godden, W. MacNee, K. Donaldson, *Lancet* **1995**, 345, 176–178. DOI: 10.1016/S0140-6736(95)90173-6.
- [21] C. F. Shih, T. Zhang, J. Li, C. Bai, *Joule* **2018**, 2, 1925–1949. DOI: 10.1016/j.joule.2018.08.016.
- [22] A. M. Shulenberg, F. R. Jonsson, O. Ingolfsson, K.-C. Tran, *Process for producing liquid fuel from carbon dioxide and water*, Patente U.S. 8198338B2, **2011**. patents.google.com/patent/US8198338B2/en.
- [23] T. J. Huang, H. M. Chen, *Int. J. Hydrog. Energy* **2010**, 35, 6218–6226. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2010.03.082.
- [24] F. Arena, G. Mezzatesta, G. Zafarana, G. Trunfo, F. Frusteri, L. Spadaro, *J. Catal.* **2013**, 300, 141–151. DOI: 10.1016/j.jcat.2012.12.019.
- [25] W. Cai, P. R. De La Piscina, J. Toyir, N. Homs, *Catal. Today* **2015**, 242, 193–199. DOI: 10.1016/j.cattod.2014.06.012.
- [26] T. Witoon, N. Numpilai, T. Phongamwong, W. Donphai, C. Boonyuen, C. Warakulwit, M. Chareonpanich, J. Limtrakul, *Chem. Eng. J.* **2018**, 334, 1781–1791. DOI: 10.1016/j.cej.2017.11.117.
- [27] T. Fujitani, I. Nakamura, S. Ueno, T. Uchijima, J. Nakamura, *Appl. Surf. Sci.* **1997**, 121–122, 583–586. DOI: 10.1016/S0169-4332(97)00372-3.
- [28] A. Bansode, A. Urakawa, *J. Catal.* **2014**, 309, 66–70. DOI: 10.1016/j.jcat.2013.09.005.
- [29] T. B. H. Nguyen, E. Zondervan, *J. CO₂ Util.* **2019**, 34, 1–11. DOI: 10.1016/j.jcou.2019.05.033.
- [30] K. Atsonios, K. D. Panopoulos, E. Kakaras, *Int. J. Hydrog. Energy* **2016**, 41, 2202–2214. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2015.12.074.
- [31] M. D. Porosoff, B. Yan, J. G. Chen, *Energy Environ. Sci.* **2016**, 9, 62–73. DOI: 10.1039/c5ee02657a.
- [32] H. Bahruji, M. Bowker, G. Hutchings, N. Dimitratos, P. Wells, E. Gibson, W. Jones, C. Brookes, D. Morgan, G. Lalev, *J. Catal.* **2016**, 343, 133–146. DOI: 10.1016/j.jcat.2016.03.017.
- [33] A. Sápi, T. Rajkumar, M. Ábel, A. Efremova, A. Grósz, A. Gyuris, K. B. Ábrahám, I. Szent, J. Kiss, T. Varga, A. Kukovecz, Z. Kónya, *J. CO₂ Util.* **2019**, 32, 106–118. DOI: 10.1016/j.jcou.2019.04.004.
- [34] S. Tada, F. Watanabe, K. Kiyota, N. Shimoda, R. Hayashi, M. Takahashi, A. Nariyuki, A. Igarashi, S. Satokawa, *J. Catal.* **2017**, 351, 107–118. DOI: 10.1016/j.jcat.2017.04.021.
- [35] S. Li, Y. Xu, Y. Chen, W. Li, L. Lin, M. Li, Y. Deng, X. Wang, B. Ge, C. Yang, S. Yao, J. Xie, Y. Li, X. Liu, D. Ma, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, 56, 10761–10765. DOI: 10.1002/anie.201705002.
- [36] B. Ouyang, W. Tan, B. Liu, *Catal. Commun.* **2017**, 95, 36–39. DOI: 10.1016/j.catcom.2017.03.005.
- [37] Z. Xu, Z. Qian, H. Hattori, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1991**, 64, 3432–3437. DOI: 10.1246/bcsj.64.3432.
- [38] G. Braca, A. M. R. Galletti, G. Sbrana, M. Lami, M. Marchionna, *J. Mol. Catal. A. Chem.* **1995**, 95, 19–26. DOI: 10.1016/1381-1169(94)00163-4.
- [39] D. Wei, T. Roisnel, C. Darcel, E. Clot, J. B. Sortais, *ChemCatChem* **2017**, 9, 80–83. DOI: 10.1002/cctc.201601141.
- [40] B. K. Ly, B. Tapin, M. Aouine, P. Delichere, F. Epron, C. Pinel, C. Especel, M. Besson, *ChemCatChem* **2015**, 7, 2161–2178. DOI: 10.1002/cctc.201500197.
- [41] T. Toyao, S. M. A. H. Siddiki, Y. Morita, T. Kamachi, A. S. Touchy, W. Onodera, K. Kon, S. Furukawa, H. Ariga, K. Asakura, K. Yoshizawa, K.-i. Shimizu, *Chem. Eur. J.* **2017**, 23, 14848–14859. DOI: 10.1002/chem.201702801.
- [42] M. Naruto, S. Agrawal, K. Toda, S. Saito, *Sci. Rep.* **2017**, 7, 3425. DOI: 10.1038/s41598-017-03436-y.
- [43] A. L. Figueredo, C. S. Costa, M. L. Gothe, L. M. Rossi, R. C. Bazito, P. Vidinha, C. G. Pereira, *Catal. Lett.* **2021**, 151, 1821–1833. DOI: 10.1007/s10562-020-03433-3.
- [44] X. Dai, J. Bai, D.-t. Li, P. Yuan, T.-g. Yan, L.-x. Kong, W. Li, *J. Fuel Chem. Technol.* **2019**, 47, 641–648. DOI: 10.1016/S1872-5813(19)30028-3.
- [45] K. W. Ting, T. Toyao, S. M. A. H. Siddiki, J. B. Shimizu, *ACS Catal.* **2019**, 9, 3685–3693. DOI: 10.1021/acscatal.8b04821.
- [46] H. Reymond, V. A. Blanco, A. Lauper, P. R. von Rohr, *ChemSusChem* **2017**, 10, 1166–1174. DOI: 10.1002/cssc.201601361.
- [47] B. Kommoß, S. Klemenz, F. Schmitt, E. Hocke, K. Vogel, A. Drochner, B. Albert, B. Etzold, H. G. Vogel, *Chem. Eng. Technol.* **2017**, 40, 1907–1915. DOI: 10.1002/ceat.201600400.
- [48] B. Tidona, C. Koppold, A. Bansode, A. Urakawa, P. R. Von Rohr, *J. Supercrit. Fluids* **2013**, 78, 70–77. DOI: 10.1016/j.supflu.2013.03.027.
- [49] N. D. Evdokimenko, A. L. Kustov, K. O. Kim, M. S. Igonina, L. M. Kustov, *Mendelev Commun.* **2018**, 28, 147–149. DOI: 10.1016/j.mencom.2018.03.012.
- [50] M. L. Gothe, F. J. Pérez-Sanz, A. H. Braga, L. R. Borges, T. F. Abreu, R. C. Bazito, R. V. Gonçalves, L. M. Rossi, P. Vidinha, *J. CO₂ Util.* **2020**, 40, 101195. DOI: 10.1016/j.jcou.2020.101195.
- [51] S. Bai, Q. Shao, P. Wang, Q. Dai, X. Wang, X. Huang, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, 139, 6827–6830. DOI: 10.1021/jacs.7b03101.
- [52] B. B. A. Bediako, Q. Qian, J. Zhang, Y. Wang, X. Shen, J. Shi, M. Cui, G. Yang, Z. Wang, S. Tong, B. Han, *Green Chem.* **2019**, 21, 4152–4158. DOI: 10.1039/c9gc01185d.
- [53] S. S. Ail, S. Dasappa, *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2016**, 58, 267–286. DOI: 10.1016/j.rser.2015.12.143.
- [54] D. Xu, M. Ding, X. Hong, G. Liu, S. C. E. Tsang, *ACS Catal.* **2020**, 10, 5250–5260. DOI: 10.1021/acscatal.0c01184.
- [55] C. T. Dinh, F. P. G. De Arquer, D. Sinton, E. H. Sargent, *ACS Energy Lett.* **2018**, 3, 2835–2840. DOI: 10.1021/acsenenergylett.8b01734.
- [56] F. J. Caparrós, L. Soler, M. D. Rossell, I. Angurell, L. Piccolo, O. Rossell, J. Llorca, *ChemCatChem* **2018**, 10, 2365–2369. DOI: 10.1002/cctc.201800362.
- [57] Z. He, Q. Qian, J. Ma, Q. Meng, H. Zhou, J. Song, Z. Liu, B. Han, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, 55, 737–741. DOI: 10.1002/anie.201507585.
- [58] M. Takagawa, A. Okamoto, H. Fujimura, Y. Izawa, H. Arakawa, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1998**, 114, 525–528. DOI: 10.1016/S0167-2991(98)80812-4.
- [59] J. Li, G. Jacobs, Y. Zhang, T. Das, B. H. Davis, *Appl. Catal. A Gen.* **2002**, 223, 195–203. DOI: 10.1016/S0926-860X(01)00752-9.
- [60] M. Komlyama, T. Tsunoda, Y. Ogino, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* **1986**, 25, 15–18. DOI: 10.1021/i300021a004.
- [61] “Rhenium — Market Report — Roskill.” rosill.com/market-report/rhenium (acedido em 22/03/2021).

>

Pedro Vidinha

Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, Brasil, Sustainable Carbon Group.

É Professor Doutor no Instituto de Química da Universidade de São Paulo (USP), Brasil. Desenvolve o seu trabalho de investigação no Research Center for Gas Innovation (RCGI) da Universidade São Paulo na área de valorização de

CO₂. Desde 2021 é vice-cordenador do Programa Carbon Capture and Utilization (CCU) coordenado pelo RCGI e financiado pelo consorcio FAPESP-SHELL. Além disso, é membro do Synthetic and Systems Biology Center (S2B) da Universidade São Paulo (USP).

pvidinha@iq.usp.br

ORCID.org/0000-0002-3907-4969