

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA**

PATRÍCIA LOPES WINCK

**REVISÃO BIBLIOGRÁFICA SOBRE A REAÇÃO DE
HIDROGENAÇÃO DO CO₂ PARA A OBTENÇÃO DE METANOL**

**PORTO ALEGRE
2021**

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

PATRÍCIA LOPES WINCK

**REVISÃO BIBLIOGRÁFICA SOBRE A REAÇÃO DE
HIDROGENAÇÃO DO CO₂ PARA A OBTENÇÃO DE METANOL**

Trabalho de conclusão de curso apresentado junto à atividade de ensino “Projeto Tecnológico” do curso de Química Industrial, como requisito parcial para a obtenção do grau de Químico Industrial.

Prof^a Dr^a Katia Bernardo Gusmão
Orientadora

PORTO ALEGRE

2021

AGRADECIMENTOS

Sou grata a absolutamente todos que me ajudaram de alguma forma a realizar este sonho, tanto os que torceram por minha vitória quanto para minha derrota. Acredito que qualquer energia pode ser convertida em boa quando a intenção é do bem, então gratidão a quem tirou um momento para pensar na minha trajetória pois, através disso, me encontro aqui, vencendo esta etapa! Primeiramente queria agradecer à Deus e todos que me guardam, ter fé em momentos turbulentos é essencial e sem ela jamais teria chegado até aqui! Gratidão imensa à minha mãe, Silvana Lopes, por acreditar em mim em todos os momentos, inclusive nos que se ausentava a minha esperança pois essa vitória é mais sua do que minha, fostes meu alicerce e meu motivo para buscar este resultado! Meu muito obrigada à minha orientadora, Katia Bernardo Gusmão, por além de ter me permitido entrar nesse trabalho, foi de extrema compreensão e acolhida... sempre acreditando no meu potencial! Gostaria de agradecer também à minha antiga orientadora, Angélica Venturini Moro, que apesar de não mantermos mais tanto contato sou extremamente grata pois tudo o que sei de bancada de laboratório e habilidades no ChemDraw é graças a ela!

Dentre todos os acontecimentos nesse período de pandemia, fui presenteada pelo destino e tive a oportunidade de estagiar no DECTE, CORSAN. Desde então só confirmou o meu propósito e o meu amor pela química. Agradecimentos em especial ao meu gestor, Joelson Pescador, por me acolher e me ajudar em todos os momentos, acreditando sempre em mim e no meu trabalho. Meus colegas de bancada por trocarem experiências, ensinamentos e momentos engraçados regados a muito café! Muito obrigada à família do DECTE por tudo, vou fazer jus à essa experiência, podem acreditar!

Um muito obrigada e desculpas aos meus amigos pela ausência, sei que todos compreenderam e apoiaram essa minha trajetória e o mínimo que posso fazer é agradecer pela permanência e pela confiança de que tudo ficaria bem, era só questão de tempo!

Obrigada universo pela acolhida e pela oportunidade que tive de embarcar nessa jornada que, apesar de ter levado mais tempo que o esperado, me ensinou e me fez amadurecer muito. Que venham mais realizações!

RESUMO

Será apresentada uma breve revisão bibliográfica sobre os métodos de obtenção de metanol através da hidrogenação catalítica de dióxido de carbono, com uma pequena introdução ao setor industrial e a síntese aplicada com um levantamento de dados sobre possíveis aprimoramentos e uma descrição mais aprofundada sobre hidrogenação em meio homogêneo, tanto a obtenção através de dióxido de carbono de maneira direta e indireta. Serão relatados estudos de determinados ciclos catalíticos para viabilizar um melhor entendimento sobre as reações de hidrogenação e funcionamento dos catalisadores propostos. Através de rendimentos e atividades catalíticas favoráveis é objetivado ilustrar uma nova visão sobre a obtenção de metanol, priorizando as temáticas ambientais que são tão debatidas na atualidade em relação à emissão de gases de efeito estufa e, o fato de que converter dióxido de carbono provindo do ar, é uma maneira de diminuir, ao menos de uma parcela, a poluição enviada de maneira constante há tantos anos. A escolha do metanol se dá por sua versatilidade tanto como reagente bruto de inúmeras sínteses quanto como para obtenção de combustíveis de aviação e diversas outras aplicações.

Palavras-Chave: Hidrogenação, CO₂, metanol, catálise, química verde, economia circular.

ABSTRACT

Will be presented a brief bibliography revision about methanol obtaining with catalytic hydrogenation of carbon dioxide with a short introduction to industrial sector and the synthesis now applied with a data survey about some enhancements and a further reading about homogeneous hydrogenation with proceeding direct or indirect carbon dioxide. They be willing reported studies of catalytic cycles to make feasible the understanding about hydrogenation reactions and its operating catalyst proposed. By favorable yields and catalytic activities its objected to show a new vision of methanol obtaining, giving priority to ambiental thematic which are debated nowadays specially on greenhouse gas emission, utilizing carbon dioxide from air, it is a form to reduce with a minimum but significant portion of the pollution that have been sent since ever. Methanol was choosing due its versatility both for crude reagent, to produce aviation fuels and various other applications.

Keywords: Hydrogenation, CO₂, methanol, catalysis, green chemistry, circular economy.

LISTA DE ABREVIATURAS

CCS – Captura de carbono e armazenamento

CCU – Captura de carbono e utilização

CCUS – Captura de carbono, utilização e armazenamento

CO₂ – Dióxido de carbono

EOR – Recuperação aprimorada de óleo

FT – FISCHER-TROPSCH

GEE – GASES DO EFEITO ESTUFA

MtCO₂ – TONELADA MÉTRICA DE CO₂

MTG - METANOL A GASOLINA

MTO – METANOL A OLEFINAS

MTP - METANOL A PROPILENO

RWGS – *REVERSE WATER GAS SHIFT REACTION* – REAÇÃO DE DESLOCAMENTO REVERSO ÁGUA-GÁS

TON – *TURN OVER NUMBER* – NÚMERO DE ROTAÇÕES DO CATALISADOR

WGS – WATER GÁS-SHIFT - REAÇÃO DE DESLOCAMENTO GÁS-ÁGUA

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Catalisadores heterogêneos para hidrogenação de CO ₂ a metanol.....	23
Tabela 2. Catalisadores das etapas 1 e 2 e suas atividades catalíticas elucidadas Chelsea A. Huff and Melanie S. Sanford.....	Erro! Indicador não definido.
Tabela 3. Catalisadores das etapas A e B e suas atividades catalíticas elucidadas Chelsea A. Huff and Melanie S. Sanford.....	29
Tabela 4. Testes catalíticos empregados aos complexos.	32
Tabela 5. Atividades e seletividades dos catalisadores que formaram metanol propostos por Sayan et. al a partir da hidrogenação de CO ₂	35
Tabela 6. Testes catalíticos de hidrogenação de ésteres a metanol empregando catalisadores de rutênio Jing Zhang et al. (2011).....	44
Tabela 7. Resultado de hidrogenações indiretas de CO ₂ através de aminas para obtenção de metanol.....	48
Tabela 8. Custo de equipamentos para diferentes seções de processos da planta..	50
Tabela 9. Parâmetros econômicos de estimativa para o custo de operação de metanol.	50

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Emissão de CO ₂ em termos de GtC (giga tonelada de carbono) por ano (a) globalmente; (b) por tipo de combustível, (c) por países com maiores emissões sendo eles China, EUA, União Europeia e Índia; (d) toneladas de carbono por pessoa por ano. Fonte: Corinne Lequeré, 2018.....	13
Figura 2. Fluxograma ilustrando aplicações de CO ₂ com e sem conversão, sendo utilizado em conversão de maneira direta através da hidrogenação ou indireta que, após o processo de mudança de WGS (reação de deslocamento gás-água) produz CO. 14	14
Figura 3. Economia circular.....	16
Figura 4. Energia livre de Gibbs de reações catalisadas ou não e seus respectivos produtos. Fonte: Eun Cheol Ra et al. (2020).....	18
Figura 5. Entalpia de reação da hidrogenação de CO ₂ na formação de metanol.....	21
Figura 6. Intermediários na síntese de metanol através da hidrogenação de CO ₂ . Fonte: Yong Yang, 2013.	22
Figura 7. Esboço da superfície do catalisador e funcionalidade de vários sítios superficiais sob condições de hidrogenação de CO ₂ . Fonte: Francesco Arena (2008).	24
Figura 8. Esquema explicativo e comparativo entre a performance dos catalisadores de maneira conjunta e separada por Yuan Chen et al (2015).....	24
Figura 9. Esquema do desenvolvimento de catalisadores heterogêneos na hidrogenação de CO ₂ guiado por inteligência artificial.	25
Figura 10. Reação proposta em cascata para hidrogenação de CO ₂ para formação de metanol por Huff and Sanford.	27
Figura 11. Condição reacional proposta por Chelsea A. Huff and Melanie S. Sanford para hidrogenação de formato de éster.	28
Figura 12. Relação de aminas em termos de mmol de CO ₂ capturado por grama de amina e mols de CO ₂ capturados por mols de nitrogênio.	31
Figura 13. Catalisadores empregados na presença de aminas por Sayan Kar et. al. (2018).....	31
Figura 14. Dados referentes à reciclagem do catalisador (A) e da amina (B) utilizados na reação de formação de metanol. Fonte: Sayan Kar et. al.	33
Figura 15. Catalisadores propostos por Sayan Kar (2019).	34

Figura 16. Rota proposta por Sayan Kal et. al para a conversão da espécie biscarbonílica para dihidrída.....	36
Figura 17. Aminas que compõem o escopo de Sayan Kar (2019).	37
Figura 18. Rendimentos de metanol e formamida com as diferentes aminas estudadas nas mesmas condições reacionais. Foram utilizados 5,1 mmol de PEHA, DETA (9) 10,2 mmol e para as demais diaminas 15,3 mmol. Fonte: Sayan Kar et. al.....	37
Figura 19. Mecanismo proposto por Sayan Kal et. al para hidrogenação de CO ₂ assistida por amina.	38
Figura 20. Condições reacionais de hidrogenação direta de CO ₂ com aditivo desenvolvida por Leitner 2019.	40
Figura 21. Reação e mecanismo de hidrogenação direta de CO ₂ proposto por Leitner et al (2019)	40
Figura 22. Ciclo catalítico proposto por Jing Zhang et. al. para hidrogenação de ésteres.	41
Figura 23. Ciclo catalítico para a hidrogenação catalítica do carbonato de dimetila por Jing Zhang (2011).	43
Figura 24. Mecanismo da reação de hidrogenação de carbonato cíclico para produção de metanol e etilenoglicol proposto por Zhaobin Han et al. (2012).	46
Figura 25. Condições reacionais por Zhaobin (2012).....	46
Figura 26. Reações de hidrogenação indireta de CO ₂ a metanol, one-pot, catalisadas por Mn, Fe e Ru possuindo ou não etapas intermediárias.	47
Figura 27. Esquema simplificado da planta de resíduos-a-metanol. Fonte: Enerkem	49

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	12
2. ESTADO DA ARTE.....	15
2.1 ECONOMIA CIRCULAR.....	15
2.2. DIÓXIDO DE CARBONO	16
2.2.1 REATIVIDADE DO CO ₂	18
2.3. METANOL	19
3. HIDROGENAÇÃO DE CO ₂ EMPREGANDO CATÁLISE HETEROGÊNEA NA FORMAÇÃO DE METANOL	21
3.1 ESTUDOS DA INTERFACE DO CATALISADOR Cu/ZnO.....	22
3.2. HIDROGENAÇÃO DE CO ₂ EMPREGANDO CATÁLISE HETEROGÊNEA EM CASCATA PARA FORMAÇÃO DE METANOL.....	24
3.2 INTELIGÊNCIA ARTIFICIAL EM PROL DE NOVOS DESENVOLVIMENTOS ...	25
4. HIDROGENAÇÃO DE CO ₂ POR MEIO DIRETO	27
4.1 HIDROGENAÇÃO DE CO ₂ EMPREGANDO CATÁLISE HOMOGÊNEA NA FORMAÇÃO DE METANOL	27
4.1.1 CATÁLISE EM CASCATA.....	27
4.1.2 HIDROGENAÇÃO DE CO ₂ A METANOL ASSISTIDA POR AMINAS.....	30
4.1.2.1 OTIMIZAÇÃO DO SISTEMA REACIONAL DE HIDROGENAÇÃO CATALÍTICA DO CO ₂ ASSISTIDA POR AMINA.....	30
4.1.2.2 MECANISMO REACIONAL DA HIDROGENAÇÃO CATALÍTICA DO CO ₂ ASSISTIDA POR AMINA.....	34
4.1.2.3 HIDROGENAÇÃO DE CO ₂ COM ADITIVO.....	39
4.2 HIDROGENAÇÃO DE CO ₂ POR MEIO INDIRETO.....	40
4.2.1 HIDROGENAÇÃO DE ÉSTERES E DERIVADOS DE ÁCIDO FÓRMICO PARA OBTENÇÃO DE METANOL	40
4.2.1.1 HIDROGENAÇÃO DE ÉSTERES PARA OBTENÇÃO DE METANOL	40

4.2.1.2 HIDROGENAÇÃO DE ORGANO-CARBAMATOS E CARBONATO DE DIMETILA PARA OBTENÇÃO DE METANOL.....	43
4.2.1.3 HIDROGENAÇÃO DE CARBONATO CÍCLICO PARA PRODUÇÃO DE METANOL E ETILENOGLICOL	46
4.2.2 HIDROGENAÇÃO DE FORMAMIDAS PRECEDIDAS DE N-FORMILAÇÃO DE AMINAS PARA OBTENÇÃO DE METANOL.....	47
5. PROPOSTA TECNOLÓGICA	49
6. CONSIDERAÇÕES FINAIS	51
7. REFERÊNCIAS.....	55

1. INTRODUÇÃO

Ainda que haja uma vasta gama de tecnologias capazes de desenvolver soluções que poderiam viabilizar um meio de produção menos agressivo ao meio ambiente, a dependência de fontes não-renováveis na indústria química permanece na maioria dos processos. A partir da revolução industrial as atividades antropogênicas entraram em ascendência tendo um auge maior com a corrida espacial, a partir de 1950. Com essa corrida contra o tempo em avançar tecnologicamente promovendo todo o conforto e melhorias que possuímos hoje, questões ambientais e impactos em relação aos meios de obtenção tomaram destaque apenas quando notada uma alteração à nível global. Gases de efeito estufa, quando em excesso, provocam um desnivelamento no balanço de entrada e saída da radiação solar do planeta, ocasionando um aumento na temperatura do globo terrestre. Pesquisas comprovam que se a taxa de emissão for mantida pelo próximo século, as temperaturas médias globais tendem a subir de 0,3 °C por década, possuindo uma incerteza de 0,2 °C a 0,5 °C tendo como perspectiva que para o ano de 2100 o aquecimento global estaria na faixa de 1,0 a 3,5 °C. Os principais gases responsáveis pelo aumento do efeito estufa são: ozônio (O₃), clorofluorcarbonos (CFCs), óxido nitroso (N₂O), metano e, a pauta dessa revisão, dióxido de carbono (CO₂).

O impacto gerou uma preocupação à nível mundial, sendo criado primeiramente o protocolo de Kyoto¹ e, após, o tratado de Paris² (Bodanski, 2015) a fim de mitigar essa emissão excessiva de CO₂ para a atmosfera. No entanto, a dependência de combustíveis fósseis para geração de energia segue predominante mesmo possuindo fontes renováveis de eletricidade como células solares e turbinas eólicas, as quais não promovem meios economicamente viáveis para o armazenamento de eletricidade. Substituir as fontes fósseis por combustíveis sintéticos produzidos sustentavelmente e converter CO₂ produzido (e acumulado) em combustíveis e outros produtos químicos acarretará na diminuição gradativa das

¹ Acordo internacional elaborado na Conferência Geral das Partes em 1997 a fim de reduzir as emissões de CO₂ na atmosfera provindas de países desenvolvidos.

² Tratado internacional elaborado na Conferência Geral das Partes em 2015 a fim de reduzir as emissões de CO₂ na atmosfera a partir de 2020 para contenção do aquecimento global.

emissões líquidas de CO₂ (figura 1) e do fechamento do ciclo de carbono (figura 2), dando meios para abrandar o aquecimento global.

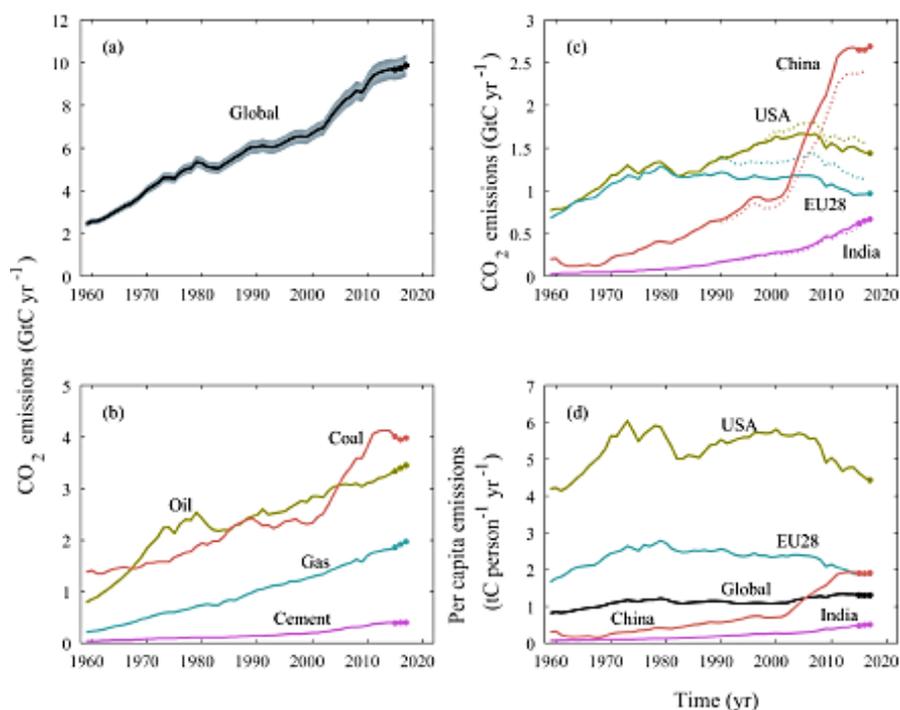


Figura 1. Emissão de CO₂ em termos de GtC (giga tonelada de carbono) por ano (a) globalmente; (b) por tipo de combustível, (c) por países com maiores emissões sendo eles China, EUA, União Europeia e Índia; (d) toneladas de carbono por pessoa por ano. Fonte: Corinne Lequeré, 2018.

Para uma conversão eficiente de CO₂ em combustíveis sustentáveis e produtos químicos (figura 2) é necessário o desenvolvimento de processos catalíticos energeticamente eficientes, seletivos e que compõe elementos abundantes e, preferencialmente, não prejudiciais à Terra. A hidrogenação catalítica de CO₂ é estudada intensamente mesmo antes de serem fomentadas questões ambientais e, por ter similaridade química e catalítica à da hidrogenação industrial de CO, foi possível desenvolver uma variedade de catalisadores para essas reações; entretanto, esses processos requerem em grande parte altas temperaturas e pressões, necessitando uma grande demanda de energia, acarretando um gasto elevado.

A escolha do metanol se dá por ser um produto químico importante com grande potencial como carreador de combustível ou hidrogênio em células de combustível, bem como para desnitrificação de águas residuais, transesterificação de biodiesel e geração de eletricidade e, portanto, um alvo preferido de hidrogenação de CO₂. Hoje, o metanol é sintetizado industrialmente a partir do gás de síntese CO/H₂ contendo CO₂ originado de fontes fósseis usando catalisadores à base de cobre, óxido de zinco e alumina. Por ser um composto versátil e *commodity* global o metanol é base de

centenas de produtos químicos e participante da síntese de diversos produtos incluindo tintas, fibras sintéticas, solventes, carpetes, fluido de lavagem de para-brisa, isolamento e painéis de partículas.

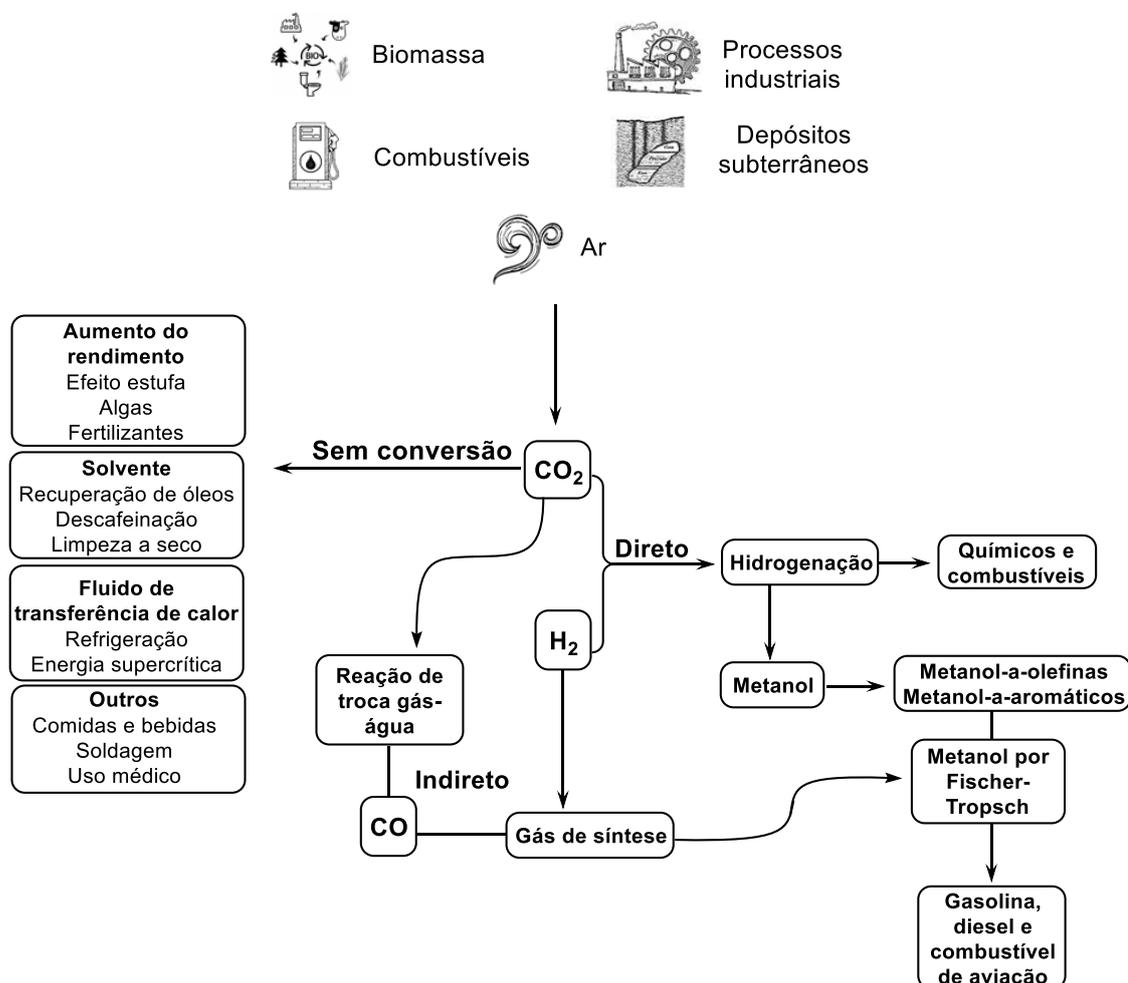


Figura 2. Fluxograma ilustrando aplicações de CO₂ com e sem conversão, sendo utilizado em conversão de maneira direta através da hidrogenação ou indireta que, após o processo de mudança de WGS (reação de deslocamento gás-água) produz CO. Fonte: Autora.

Ainda que se encontrem desafios adicionais tecnológicos associados com a integração de processos sustentáveis, a implementação não é uma meta impossível, mas requer planejamento devido à reformulação do cenário de energia como um todo. Para isto, é esperado que essa breve revisão bibliográfica auxilie e motive ainda mais a busca de uma química mais consciente, visando não apenas a produção, mas sim a qualidade que o meio de obtenção irá se encontrar após a retirada dos produtos necessários. Ainda que algumas reações citadas neste trabalho necessitem de adição de solvente, serão encontrados meios reacionais brandos os quais promoveram atividades catalíticas altas e moderadas aliados a alguns estudos de mecanismos das reações catalíticas. Com o entendimento do catalisador em relação ao seu

funcionamento é possível desenvolver diversas técnicas e aprimoramentos necessários para uma síntese econômica e ambientalmente favorável.

2. ESTADO DA ARTE

2.1 ECONOMIA CIRCULAR

Com a temática de uma química mais verde o conceito da economia circular vem sendo de grande valia para a indústria química e, em especial, para este trabalho, pois graças a ela ocorre o fechamento do ciclo do carbono (figura 3), não havendo desperdício de material, mas sim, reuso. Entretanto, apenas seguir o conceito de reciclagem de produtos químicos e/ou transformar produtos que já perderam sua utilidade para uma nova aplicação não é o bastante. É imprescindível uma conscientização em geral, visto que, para um maior consumo de produtos recicláveis é necessária uma conscientização do consumidor em relação aos impactos ambientais que os produtos industrializados causam em termos de emissão de gases na sua produção, subprodutos de reação que são descartados de maneira inapropriada ou não. Além disso, um material que não é tratado de forma devida quanto ao seu reuso, acaba gerando acúmulo ao final de sua vida útil. Tornando o processo de reutilização favorável ao mercado consumidor fomentará ainda mais o desenvolvimento de técnicas de tratamento de efluentes industriais, subprodutos químicos e alternativas para diminuir o consumo excessivo de determinados insumos. Uma das medidas é otimizar tais processos a fim de não necessitarem de reagentes nocivos ao meio ambiente, e, se utilizados, em uma baixa escala.

Diversas empresas já estão adotando este conceito, atribuindo a seus materiais uma produção “mais verde”, provinda de fontes renováveis e desenvolvendo métodos de reposição dos devidos materiais à natureza, diminuindo o impacto causado. Uma alternativa interessante seria durante a emissão de gases dos processos químicos, a implementação de sua captura para tratamento e reutilização destes, visto que há uma vasta aplicação para os componentes de gases industriais, ainda mais para dióxido de carbono, componente majoritário e maior contribuinte (em termos de volume) para o efeito estufa.

2.2. DIÓXIDO DE CARBONO

Vias de neutralização visam mitigar as emissões, convertendo o carbono emitido em produto de valor agregado. Em uma condição ideal o CO₂ seria retirado da atmosfera, purificado e convertido em novos produtos de ampla utilização, gerando (em termos técnicos) uma emissão negativa de CO₂; no entanto, são necessárias técnicas de captura, armazenamento, purificação e conversão economicamente e ambientalmente favoráveis para o fechamento deste ciclo de carbono (figura 3). Dentre as tecnologias propostas a captura de carbono e estocagem (CCS) se mostra tecnologicamente efetiva, produzindo uma emissão nula de CO₂, porém não vantajosa por necessitar de um investimento significativo para a captura, liquefação, transporte e estocagem do CO₂. Já captura de carbono e utilização (CCU), também considerada como emissão nula, gera uma finalidade ao CO₂, tornando-o, após sua reciclagem, uma fonte de carbono renovável gerando produtos de grande procura na indústria química e, por fim, a captura, utilização e armazenamento de carbono (CCUS,) consistindo em um compilado das técnicas CCS e CCU, onde o CO₂ é capturado, utilizado e armazenado como no caso de EOR (recuperação aprimorada de óleos) ou em materiais de construção, no qual o CO₂ é armazenado de maneira permanente no composto (IEA).

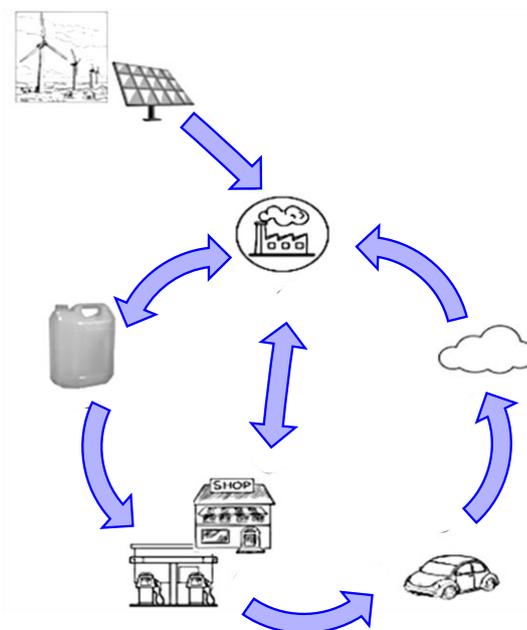


Figura 3. Economia circular. Fonte: Autora.

O funcionamento de uma da economia circular em relação a emissão de dióxido de carbono (figura 3) consistiria em uma capturada de CO₂, redução a metanol

(através da hidrogenação catalítica, com eletrólise da água como fonte de hidrogênio movida à energia solar), produto gerado é comercializado tanto como combustível como material de partida de outros produtos, emitindo o CO₂ à atmosfera, fechando o ciclo de neutralização do carbono.

Alguns produtos derivados de CO₂ também envolvem retenção permanente de carbono, em particular materiais de construção. É necessária uma melhor compreensão e metodologia aprimorada para quantificar os benefícios climáticos do ciclo de vida das aplicações de uso de CO₂. O mercado para uso de CO₂ deverá permanecer relativamente pequeno no curto prazo, mas as primeiras oportunidades podem ser desenvolvidas, especialmente aquelas relacionadas a materiais de construção. A longo prazo, o CO₂ proveniente da biomassa ou do ar pode desempenhar um papel fundamental em uma economia de emissão líquida zero de CO₂, inclusive como fonte de carbono para combustíveis e produtos químicos de aviação.

Novos caminhos para usar o CO₂ na produção de combustíveis, produtos químicos e materiais de construção estão gerando interesse global. Esse interesse se reflete no aumento do apoio de governos, indústria e investidores, com o financiamento privado global para *start-ups* com uso de CO₂ chegando a quase US \$ 1 bilhão na última década. A nível global cerca de 230 milhões de toneladas (Mt) de dióxido de carbono são usados todos os anos. O maior consumidor é a indústria de fertilizantes, onde 130 MtCO₂ são utilizados na fabricação de ureia, seguido por óleo e gás, com um consumo de 70 a 80 MtCO₂ para recuperação aprimorada de petróleo. Outras aplicações comerciais incluem produção de alimentos e bebidas, fabricação de metal, resfriamento, supressão de fogo e estimulação do crescimento de plantas em estufas. A maioria das aplicações comerciais atualmente envolve o uso direto de CO₂. Para combustíveis e produtos químicos baseados em CO₂, os custos de produção são muito elevados comparados aos seus equivalentes produzidos convencionalmente. Isso se deve principalmente aos custos associados à produção de hidrogênio. A produção comercial é possível em mercados onde há disponibilidade de energia renovável barata de CO₂, como no Chile ou na Islândia. Polímeros derivados de CO₂ poderiam ser produzidos a um custo menor do que seus equivalentes fósseis, mas o mercado é relativamente pequeno.

O desenvolvimento de tecnologias de reciclagem de CO₂ está sendo buscado ativamente em todo o mundo para transformar CO₂ em produtos úteis de valor

comercial. Em particular, os processos de hidrogenação catalítica são considerados os processos mais viáveis, em termos de praticidade e comercialidade, para mitigar as emissões massivas de CO₂. Como a síntese de FT (Fischer-Tropsch) já é comercializada para a produção de compostos de hidrocarbonetos úteis (CHOI, 2017) a partir do gás de síntese (CO + H₂), a hidrogenação de CO₂ foi estudada com base no conhecimento obtido da tecnologia FT existente.

2.2.1 REATIVIDADE DO CO₂

O produto majoritário da combustão, CO₂, é um composto estável possuindo valores similares de entalpia de formação e energia livre de Gibbs, $\Delta H_f = -394$ kJ/mol e $\Delta G = -396$ kJ/mol. Devido a sua baixa energia apenas carbonatos são mais estáveis que CO₂, sendo imprescindível uma reação com altas energias para converter CO₂ pois a maioria de seus produtos são menos estáveis (figura 4). Pode-se concluir que as reações envolvendo dióxido de carbono são, em maioria, endotérmicas a não ser que uma molécula com alta energia seja utilizada como correagente, como no caso da catálise heterogênea que utilizam metais suportados como catalisadores os quais diminuem a barreira de ativação por quimissorção do CO₂ e H₂, promovendo sítios ativos (JIA, 2017). Em catálise homogênea, são utilizados catalisadores com substituintes doadores de elétrons para um ataque nucleófilo ou substituinte eletrofílico para atacar o oxigênio

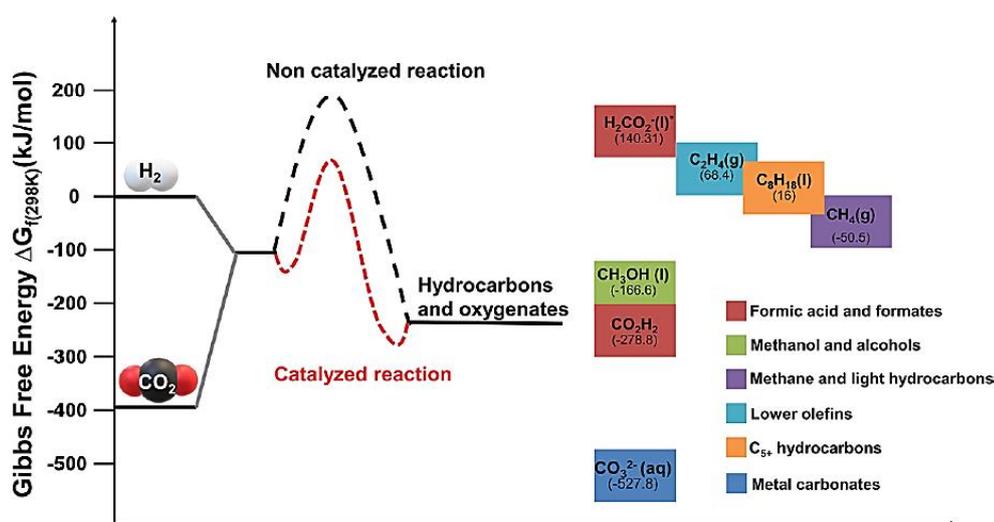


Figura 4. Energia livre de Gibbs de reações catalisadas ou não e seus respectivos produtos. Fonte: Eun Cheol Ra et al. (2020)

No entanto, existem várias vias de reação para hidrogenação de CO₂ que são dependentes da natureza do catalisador, e uma série de produtos úteis podem ser obtidos. Neste trabalho será dado destaque a reações de redução de CO₂ que geram produtos representativos de interesse comercial como HCOOH, CH₃OH, CH₄ e vários hidrocarbonetos, incluindo olefinas.

2.3. METANOL

Metanol tem ganhado cada vez mais destaque na indústria, podendo ser produzido a partir de qualquer coisa que seja, ou já tenha sido, de qualquer fonte de carbono. Hoje, a matéria-prima de metanol mais comum é o gás natural. Também pode ser produzido a partir de carvão, lixo municipal, gás de aterro sanitário, resíduos de madeira - e, é claro, dióxido de carbono, que pode ser capturado de processos industriais, e, como objetivo dessa pesquisa, extraído da atmosfera. A produção de metanol através de CO₂ e H₂ é estimada a alcançar uma estimativa de 40-70 Mt até o ano de 2050 (Faber and Paolucci, 2014) levando em conta que de 2005 a 2015 sua demanda aumentou em 12x. Comumente conhecido como aditivo de combustível de aviação e solvente químico, o metanol participa de diversas outras reações sendo elas: síntese de formaldeído, movido pela expansão em resinas poliméricas; olefinas, nos processos MTO, MTG e MTP (metanol a olefinas, gasolina e propileno) e formaldeídos.

A obtenção de metanol através do gás de síntese (CO + H₂) é feita desde 1965 em escala industrial através do catalisador Cu/ZnO/Al₂O₃ em temperaturas de 200-300°C e pressão de 3 a 5 MPa. Era dado como definido o conceito de que a maior fonte de CH₃OH nessa reação seria o CO, porém Rozovskii et. al observaram através da reação com as mesmas condições reacionais com gás de síntese misturado a CO₂ rendimentos maiores. Para a comercialização, a tecnologia de hidrogenação de CO₂ é a mais viável e, via de reação há duas maneiras para obtenção deste produto sendo elas por meio direto, hidrogenação, e por meio indireto, conversão sequencial via CO. O método indireto através da reação Fischer-Tropsch (escala industrial) demonstra uma menor pureza em relação ao direto por possuir mais etapas na conversão e provir de gás de síntese, os quais necessitam de etapas prévias de purificação para então serem convertidos em metanol. CAMERE (carbon dioxide hydrogenation to form methanol via a reverse-water-gas-shift reaction/hidrogenação de dióxido de carbono à metanol via reação de deslocamento água-gás) é dividido em dois processos: o gás

de alimentação passa para o reator RWGS recheado do catalisador ZnAl_2O_4 , catalisador estável a altas temperaturas não formando coque a 600°C e desenvolvendo, mesmo assim, alta atividade, para produzir a mistura gasosa $\text{CO}_2/\text{CO}/\text{H}_2$ e, ao ser retirada a água do meio reacional a composição gasosa passa a ser similar à usada na síntese do metanol. Após, é convertida a metanol através do catalisador $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{ZrO}_2/\text{Ga}_2\text{O}_3$ gerando um rendimento a partir de 60% (JOO; JUNG; YONSOO, 2004).

Na área de aplicação industrial houve um progresso para o método na China e na Europa nos últimos anos em relação à hidrogenação de CO_2 . A China construiu e operou uma planta piloto (Lanzhou New Area Petrochemical Industry e Dalian Institute of Chemical Physics) por meio de um projeto chamado “Combustível solar líquido – desenvolvimento tecnológico da síntese de metanol através da hidrogenação de CO_2 ” gerando 99,9% de pureza e 70% de seletividade e mais de 20% de conversão de CO_2 em passagem única. Na Europa, o consórcio mefCO_2 (combustível metanol através de CO_2) construiu uma planta piloto em Niederaussem com capacidade de produção de 500 toneladas ao ano de metanol (Ra et al., 2020).

Os processos catalíticos ativados por compostos organometálicos ou orgânicos moleculares como espécies ativas, é uma tecnologia vital na cadeia de valorização petroquímica. Pequenas moléculas de alta energia, como H_2 , CO e olefinas são utilizadas como matérias-primas para uma vasta diversidade de produtos e, infelizmente, são derivados em sua maioria por fontes fósseis. Entretanto, o catalisador é quem denominará a aplicação do composto químico no produto final de acordo com seu desempenho. A adaptação dos principais processos de catálise industrial para usar fonte de energia e matérias-primas renováveis (principalmente CO_2 e H_2 verde) podem fornecer uma vantagem competitiva imediata, acelerando assim a mitigação da dependência de combustíveis fósseis da indústria química.

3. HIDROGENAÇÃO DE CO₂ EMPREGANDO CATÁLISE HETEROGÊNEA NA FORMAÇÃO DE METANOL

Para uma melhor compreensão do funcionamento do sistema na escala industrial é preciso entender o mecanismo de reação do catalisador suportado Cu/Al₂O₃. Através do valor de entalpia de formação, podemos notar que o processo exotérmico é favorecido, ou seja, sendo favorecido decréscimo de temperatura. Além disso, como a hidrogenação se dá com diminuição de entropia, a reação é favorecida pelo aumento da pressão. Quando a temperatura aumenta por volta de 240°C, CO₂ é ativado para produzir metanol, entretanto, são formados outros subprodutos como CO, hidrocarbonetos e compostos oxigenados (figura 5).

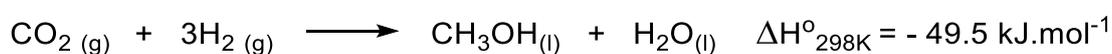


Figura 5. Entalpia de reação da hidrogenação de CO₂ na formação de metanol. Fonte: Eun Cheol Ra, 2016.

Para isto, desenvolvimento de catalisadores com altas seletividades para síntese de metanol são buscados a fim de evitar esses subprodutos, sem minimizar o desempenho. O estudo reacional ainda encontra algumas barreiras para total elucidação pois são encontradas divergências dentre os intermediários das reações. Uma das primeiras hipóteses foi feita por Yang e seus colegas, atribuindo o caminho reacional dos intermediários HCOO* → H₂COO* → H₂CO* → H₃CO* → CH₃OH, acrescentando que a reação de RWGS é duas vezes mais rápida do que a produção de metanol por via direta. Através dessa proposta, foi levantado que a obtenção de metanol não seria pela hidrogenação de CO, mas sim do intermediário formato, o que é improvável pois através de RWGS é transformado em formil na primeira hidrogenação e devido sua instabilidade é transformado em CO e H₂ quando em contato com Cu. Essa hipótese foi descartada quando Grabow revisou essa a via de intermediários de formato e notou que sua hidrogenação produz ácido fórmico, HCOOH, ao invés de dioximetileno, H₂COO. O catalisador Cu/ZnO é conhecido por seguir o mecanismo da hidrogenação direta através do intermediário, agora revisado, formato seguindo o caminho HCOO* → HCOOH* → H₂COOH* → H₂CO* → H₃CO* → CH₃OH (figura 6). Um rota alternativa através de hidrocarboxil foi apresentada por Graciani e colegas através da reação de RWGS e a subsequente hidrogenação de CO sob CeO₂ suportada no catalisador de Cu seguindo o caminho OCOH* → CO* → HCO* → H₂COH* → H₃CO* → CH₃OH ao invés da rota de formato. Mesmo com

diversos estudos de desenvolvimento de novas técnicas o catalisador de cobre ainda mostra o melhor rendimento e é adotado comercialmente na composição Cu/ZnO.

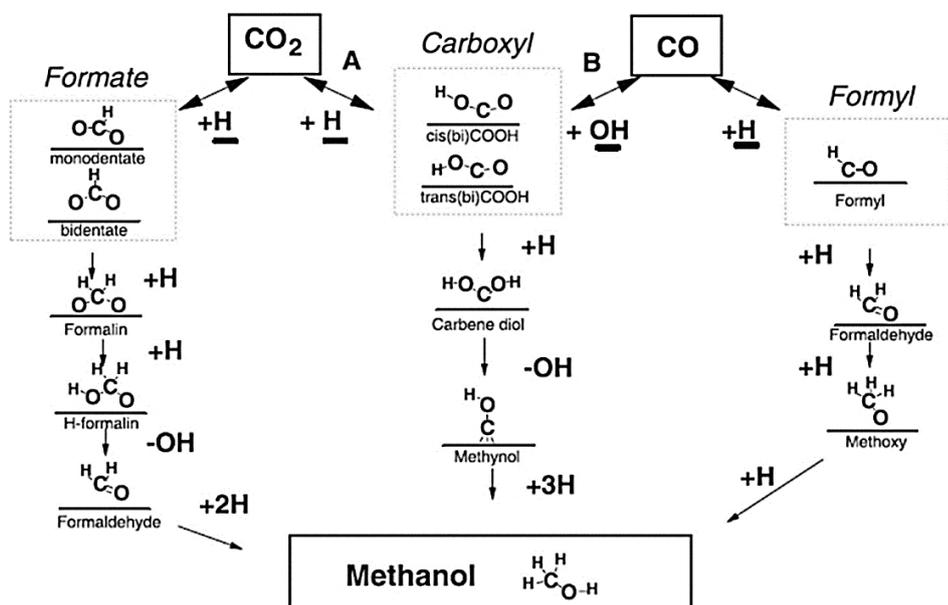


Figura 6. Intermediários na síntese de metanol através da hidrogenação de CO_2 . Fonte: Yong Yang, 2013.

3.1 ESTUDOS DA INTERFACE DO CATALISADOR Cu/ZnO

Em 1998 Fujani et al. propôs que a função do ZnO seria um espaçador estático para carregar as espécies de Cu^0 levantando a necessidade de um conhecimento mais aprofundado sobre a interface catalisador-suporte. Behrens et al. reportou que em comparação a $\text{Cu}(111)^3$ e $\text{Cu}(211)^4$ a superfície entre CuZn(211) possui uma energia de Gibbs menor pelo fato de que ao ZnO cobrir parcialmente a superfície de Cu. A força das ligações dos intermediários aumenta devido à forte interação entre o metal e o suporte, fazendo com que aumente a atividade catalítica devido a esse defeito da superfície. Investigando essa forte interação entre o metal e o suporte, Lunkenbein et al. observou a formação de uma camada de ZnO metaestável similar à grafite. Outra possibilidade de sítio ativo foi levantada por Kattle et al. trazendo a oxidação da superfície de ZnCu de modo que Zn é oxidado e depois formado o suporte Cu/ZnO. Ambas as possibilidades dificultam a elucidação de um mecanismo.

³ Superfície plana

⁴ Superfície altamente escalonada

Tabela 1. Catalisadores heterogêneos para hidrogenação de CO₂ a metanol.

Catalisador	H ₂ /CO	P (MPa)	T (°C)	Conversão CO ₂ (%)	Seletividade CH ₃ OH (%)
Cu/ZnO/Al ₂ O ₃ ^a	3	36	260	65,8	77,3
Cu/ZnO/Al ₂ O ₃ ^a	10	36	260	95,7	98,2
Cu/ZnO/ZrO ₂ ^b	3	5,0	230	14,4	60,9
Cu/ZnO/ZrO ₂ ^c	3	3,0	220	18,2	80,2
Cu/ZnO/Al ₂ O ₃ /Y ₂ O ₃ ^d	3	5,0	230	20,2	69,3
In ₂ O ₃ /ZrO ₂ ^e	4	5,0	300	5,2	99,8
ZnO-ZrO ₂ ^f	3	5,0	320	10	86

^aAtul Bansode e Atsushi Atsushi (2014); ^bShaozhong Li et al. (2019); ^cYuhao Wang et al (2019); ^dPeng Gao et al (2015); ^eOliver Martin et al. (2016); ^fJijie Wang et al. (2017).

Nota-se que, na Tabela 1, os catalisadores In₂O₃/ZrO₂ e ZnO-ZrO₂ suportam altas temperaturas e são mais seletivos do que catalisadores a base de cobre, por exemplo (JIANG, 2020). As interfaces ZnO-ZrO₂ (figura 7) são os sítios ativos de adsorção e conversão, mas a presença de cobre metálico é necessária para a dissociação de H₂ e promover a fonte de hidrogênio. A resistência a altas temperaturas é um dos pontos favoráveis na escolha de um catalisador heterogêneo, mas o que fará a diferença é a capacidade de não ser desativado pela água, que é formada como subproduto.

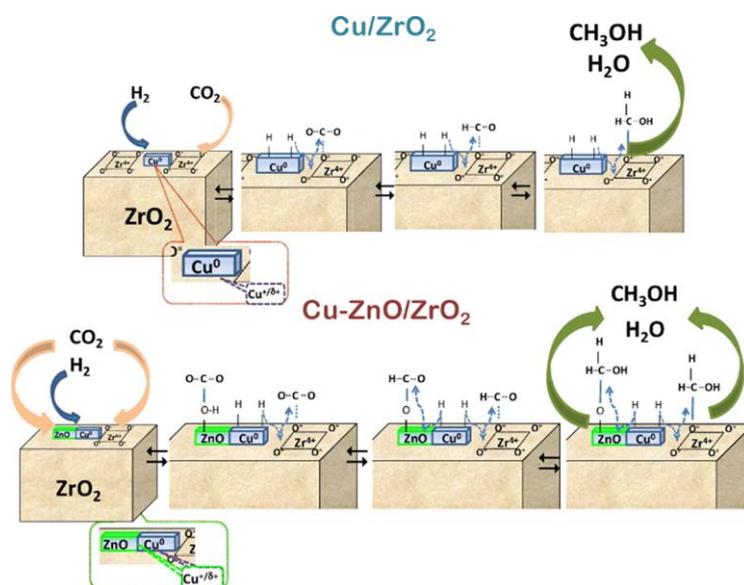


Figura 7. Esboço da superfície do catalisador e funcionalidade de vários sítios superficiais sob condições de hidrogenação de CO₂. Fonte: Francesco Arena (2008).

3.2. HIDROGENAÇÃO DE CO₂ EMPREGANDO CATÁLISE HETEROGÊNEA EM CASCATA PARA FORMAÇÃO DE METANOL

Como um dos primeiros trabalhos de hidrogenação em cascata de catalisadores heterogêneos, Yuan Chen et al. basearam-se na catálise em cascata feita por Huff and Sanford (item 4.1.1). Neste trabalho é feita a hidrogenação de CO₂ a metanol via ácido fórmico e/ou intermediários de formato. O grupo selecionou o catalisador Cu/Mo₂C embasado em resultados da hidrogenação de CO₂, ácido fórmico e formatos de etila atribuindo ao catalisador Cr₂CuO₄ a hidrogenação de CO₂ a formato e ao Cu/Mo₂C a conversão de formato a metanol. O catalisador Cu/Cr₂CuO₄ apresentou alta atividade e seletividade para hidrogenação de CO₂ a formato de etila na presença de etanol a 135°C, 10 bar de CO₂ e 30 bar de H₂ em 1,4-dioxano. Para a hidrogenação de formato, Cu/Mo₂C foi que rendeu metanol como o produto principal apresentou uma seletividade de 74% e conversão de 77% para metanol e apenas 20% de seletividade para seu subproduto, formato de etil. A atribuição desse sistema em cooperação aumentou a produção de metanol em 60% quando comparado à performance de Cu/Mo₂C sozinho (figura 8), tornando-se satisfatória a catálise heterogênea em cascata.

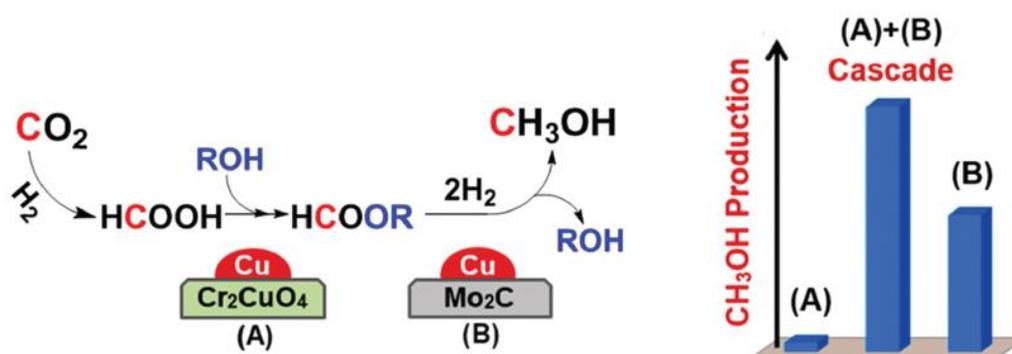


Figura 8. Esquema explicativo e comparativo entre a performance dos catalisadores de maneira conjunta e separada por Yuan Chen et al (2015).

3.2 INTELIGÊNCIA ARTIFICIAL EM PROL DE NOVOS DESENVOLVIMENTOS

A importância do desenvolvimento de melhorias no sistema catalítico como um todo desde alterações na estrutura do catalisador a condições reacionais visando uma economia atômica e se aproximando cada vez mais da reação ecologicamente favorável é de extrema necessidade. Sendo o conceito geral de tentativa e erro defasado, uma abordagem mais técnica e sistemática pode ser de grande valia. Através dos resultados associados a catálise heterogênea a implementação de tecnologias através de inteligência artificial pode ajudar na preparação e modificação do catalisador, caracterização e avaliar cada caso.

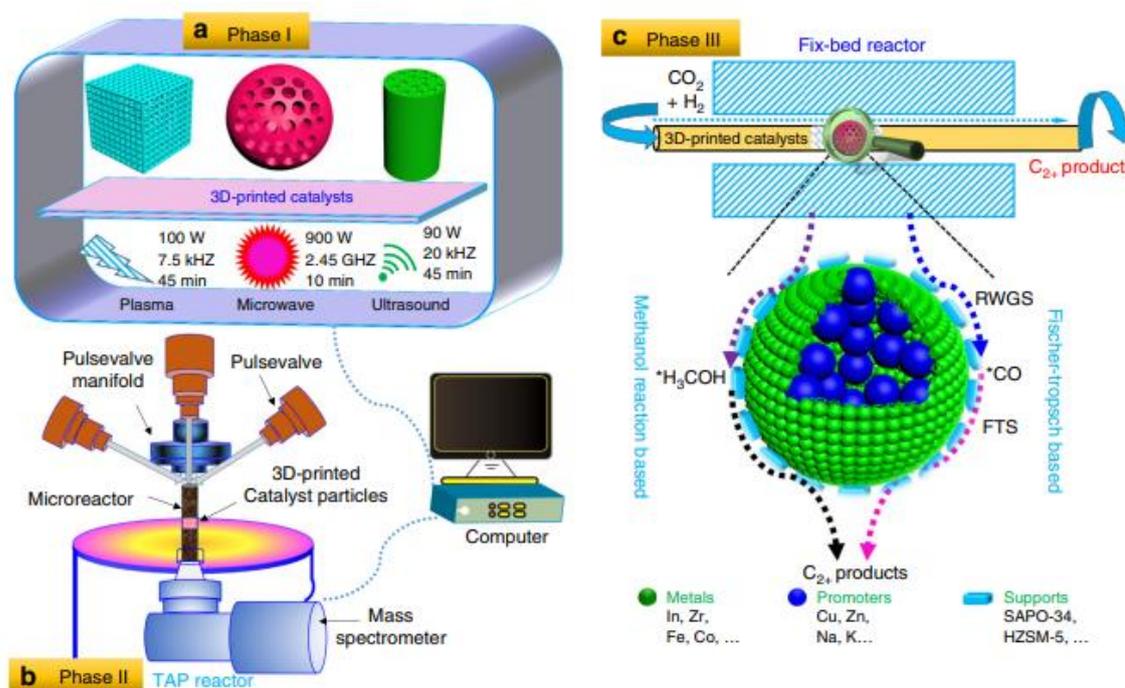


Figura 9. Esquema do desenvolvimento de catalisadores heterogêneos na hidrogenação de CO_2 guiado por inteligência artificial. Fonte: Run-Ping Ye et al, 2019.

Apesar de não serem novidades as impressões 3D na preparação de catalisadores ativos, estáveis e reutilizáveis para remoção de CO_2 , combustão de metano, conversão de metanol a olefinas e outros, para catalisadores de conversão de CO_2 , em especial hidrogenação, foi reportado recentemente (Gómez-Bombarelli, 2018). A ideia chave é aliar os estudos de funcionalização dos catalisadores com a incorporação a uma plataforma com essas estruturas em 3D, podendo auxiliar nas questões espaciais dos catalisadores as quais influenciam em seus desempenhos sendo de extrema valia para catalisadores bifuncionais.

Erros na superfície catalítica podem ser sanados com as tecnologias de modificação de material, como ilustrado na figura 9, melhorando a dispersão da fase ativa do catalisador através de tamanhos de partículas menores gerando um aumento da superfície específica e tornando mais disponíveis os sítios ativos. Catalisadores desenvolvidos com auxílio de ultrassom, micro-ondas ou tratamentos com plasma tem sido empregado na hidrogenação de CO_2 e reforma de CO_2/CH_4 . Neste caso (figura 8) a reação foi realizada em um reator de plasma sem aquecimento e sem aplicação de pressão gerando uma conversão de 21,2% e seletividade para CH_3OH de 53,7% sobre um catalisador $\text{Cu}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, a redução da barreira energética gerada pelo acoplamento de plasma e o catalisador geraram uma diminuição no custo de energia associada ao processo convencional exigindo altas pressões e temperaturas.

Para a caracterização dos catalisadores é utilizada a tecnologia STEM (microscopia eletrônica de transmissão por varredura) in situ e análise temporal de produto nos reatores aliadas a análises qualitativas e quantitativa de espécies através de análise cromatográfica GC-MS (cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massa). As técnicas TPSR (reação de superfície a temperatura programada) de CO_2 in situ e DRIFTS (espectroscopia infravermelho com transformada de Fourier por reflectância difusa) têm sido essenciais para o entendimento da interação das moléculas de CO_2 com o catalisador. Há uma vasta listagem de caracterizações que podem ser feitas para caracterizações de catalisadores heterogêneos in situ, todavia, a falta de instalações experimentais torna como perspectiva o auxílio de inteligência artificial para tal. A avaliação através de inteligência artificial pode ajudar a prever e melhorar a estabilidade do catalisador pois identificando os intermediários e vias de reação é possível selecionar melhores candidatos a catalisador. Com a computação DFT (Teoria de densidade funcional) aliada a um banco de dados experimentais é possível discutir as relações entre a funcionalidade da estrutura catalítica e acelerar a descoberta de novos mecanismos através de inteligência artificial.

4. HIDROGENAÇÃO DE CO₂ POR MEIO DIRETO

4.1 HIDROGENAÇÃO DE CO₂ EMPREGANDO CATÁLISE HOMOGÊNEA NA FORMAÇÃO DE METANOL

4.1.1 CATÁLISE EM CASCATA

Chelsea A. Huff e Melanie S. Sanford promoveram um mecanismo em cascata capaz de hidrogenar o CO₂ e convertê-lo à metanol através da reação de redução em meio homogêneo dividida em três etapas: A) hidrogenação de CO₂ para ácido fórmico B) esterificação para formação de formato de éster C) hidrogenação do éster para metanol (figura 10). Esta estratégia em cascata visa o impedimento de um isolamento termodinamicamente desfavorável e formação de intermediários instáveis no meio reacional como HCO₂H e HCHO. Vale salientar que na literatura hidrogenação de formato de ésteres eram escassas e, quando havia, eram a altas pressões de CO₂; condição a qual busca ser contornada dentre os pesquisadores que objetivam essa síntese.

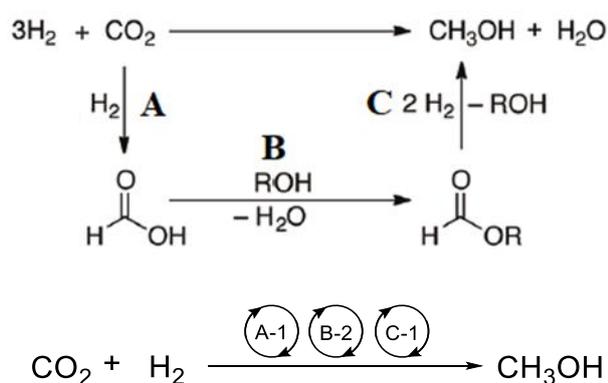


Figura 10. Reação proposta em cascata para hidrogenação de CO₂ para formação de metanol por Huff and Sanford.

A catálise depende diretamente do catalisador, então o desafio inicial seria identificar espécies compatíveis entre si as quais não produzissem um intermediário catalítico ou produto que causasse envenenamento e que fossem eficientes sob o mesmo meio reacional. Para a reação da etapa C é crucial que o catalisador da hidrogenação de éster seja compatível com CO₂. Para tal, foram selecionados complexos comumente utilizados para hidrogenação de ésteres alquílicos e amidas compostos pelo centro metálico Ru, **C-1-C-3**, nas condições ilustradas na figura 11.

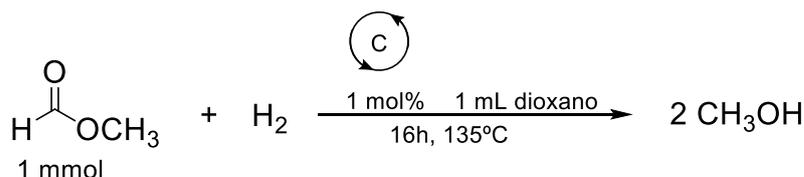


Figura 11. Condição reacional proposta por Chelsea A. Huff and Melanie S. Sanford para hidrogenação de formato de éster.

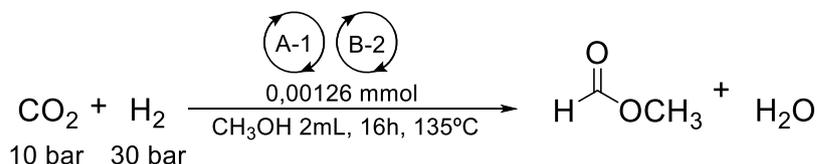
Para a última etapa da reação em cascata, através da tabela 2 observa-se que os catalisadores **C-1** e **C-2** alcançaram atividades similares, tendo 98% de conversão e rendimento para 99% de conversão e 100% de rendimento, respectivamente. Os resultados se mostraram satisfatórios. Quando aplicada pressão de CO₂, o catalisador **C-2** gerou pelo menos 9 hidrídros de Ru onde podem ser encontrados nas informações de suporte desta pesquisa. Aplicando uma maior pressão de H₂ foi obtido uma melhor taxa do processo de hidrogenação, estabelecendo a proporção de 3:1 de H₂ para CO₂ determinando, por fim, a melhor condição como ilustrado no esquema 1.

Tabela 2. Catalisadores das etapas 1 e 2 e suas atividades catalíticas elucidadas Chelsea A. Huff and Melanie S. Sanford.

C-1			C-2			C-3		
PH ₂ :PCO ₂	Conv.	Rend.	PH ₂ :PCO ₂	Conv.	Rend.	PH ₂ :PCO ₂	Conv.	Rend.
5:0	98%	98%	5:0	99%	100%	5:0	100%	<3%
5:35	54%	17%	30:10	43%	16%	Foi acrescido 1 mmol de KOBtu e resultando em uma formação majoritária de metil terc-butil éter.		
20:20	85%	76%						
30:10	97%	97%						

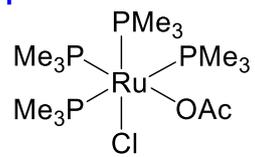
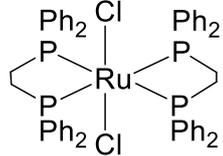
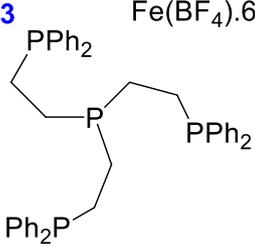
Com base nos dados, a melhor condição de hidrogenação utilizando o catalisador **C-1** é a de proporção 30 bar H₂/10 bar de CO₂ e, para determinação do catalisador da primeira etapa foram selecionados três catalisadores os quais são comumente utilizados para a conversão de CO₂, H₂ e CH₃OH em HCO₂CH₃ sendo eles **A-(1-3)** submetidos às mesmas condições da hidrogenação de ésteres com o acréscimo de trietilamina, tabela 3. A adição aumentou a atividade catalítica, mas a

reação manteve-se lenta, necessitando da adição de um ácido de Lewis para acelerar a reação produzindo os dados relacionados na tabela 2 e, através dela, constituída a proposta reacional da primeira e segunda etapa no esquema 1.



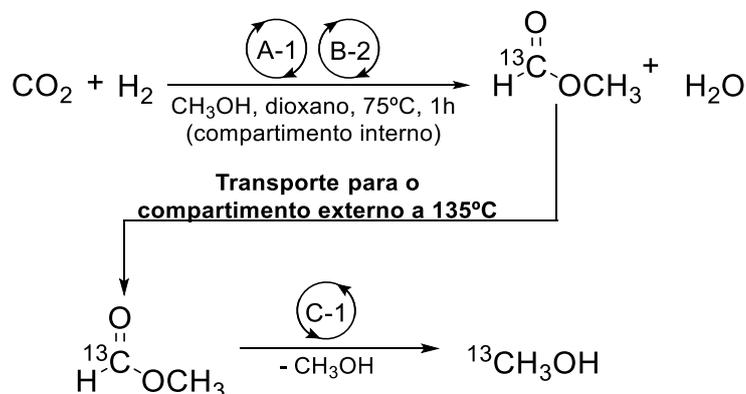
Esquema 1. Etapas A) e B) estabelecidas para o mecanismo de hidrogenação em cascata de CO₂ para obtenção do metanol proposta por Chelsea A. Huff and Melanie S. Sanford.

Tabela 3. Catalisadores das etapas A e B e suas atividades catalíticas elucidadas Chelsea A. Huff and Melanie S. Sanford.

	Catalisador A/Aditivo	TON	Catalisador A/B	TON	
A-1 	A-1/nada	3	A-1/B-1	11	
			A-1/B2	40	
	A-1/NEt ₃	18	-	-	
					B-1 HOTS
A-2 	A-2/nada	1	A-2/B1	10	
			A2-B2	16	
	A-2/NEt ₃	21	-	-	
					B-2
A-3 	A-3/nada	10	A-3/B-1	13	Sc(OTf) ₃
			A-3/B-2	5	
	A-3/NEt ₃	21	-	-	

Apesar de **B-2** apresentar melhores resultados o mesmo desativa o catalisador da próxima etapa, **C-1**. A alternativa escolhida foi realizar as etapas A e B em um frasco de vidro adicionado no interior de um reator Parr. Devido à volatilidade dos produtos formados, através da rampa de aquecimento submetida, eles serão transferidos para o exterior do frasco de vidro onde encontra-se o catalisador **C-1** para ser realizada a hidrogenação à metanol. Sendo assim, foi elucidada a reação de hidrogenação em cascata de CO₂ a metanol atingindo um TON = 21 (esquema 2)

resultado que os pesquisadores se comprometeram a aprimorar as etapas reacionais para aumentar a atividade catalítica.



Esquema 2. Reação de hidrogenação em cascata de CO₂ a metanol proposta por Chelsea A. Huff and Melanie S. Sanford.

4.1.2 HIDROGENAÇÃO DE CO₂ A METANOL ASSISTIDA POR AMINAS

4.1.2.1 OTIMIZAÇÃO DO SISTEMA REACIONAL DE HIDROGENAÇÃO CATALÍTICA DO CO₂ ASSISTIDA POR AMINA

Foi proposto um sistema de hidrogenação o qual demonstra um impacto positivo às temáticas ambientais visto que tanto o catalisador utilizado quanto a amina podem ser reciclados em até três vezes sem perder o desempenho. Além disso, as reações catalíticas são realizadas em meio aquoso bifásico 2-MTHF/água, sendo de fácil separação, pois a amina se situa na fase aquosa, o catalisador no solvente orgânico e o álcool é extraído através de destilação. A reação possui uma grande vantagem por ser feita em apenas um recipiente, quebrando o paradigma de altas pressões aliadas a altas temperaturas como citado no item 3. Aminas são comumente utilizadas nestas reações por facilitar a dissolução de CO₂ no meio, sendo conhecidas como arraste de CO₂ em fluxos de gás industrial. Nesta pesquisa, o critério escolhido para as aminas era possuir uma baixa pressão de vapor, fazendo com que esse alto ponto de ebulição evitasse a contaminação da atmosfera de amina.

Na figura 12 é ilustrada a relação de mmol de CO₂ capturado por grama de amina e mols de CO₂ capturados por mols de nitrogênio. Para obtenção destes dados foram submetidas a agitação as diferentes soluções aquosas de amina (1 g de amina

para 3 mL de água) em atmosfera de CO₂ à pressão constante de 1 psi por um período de 4 horas.

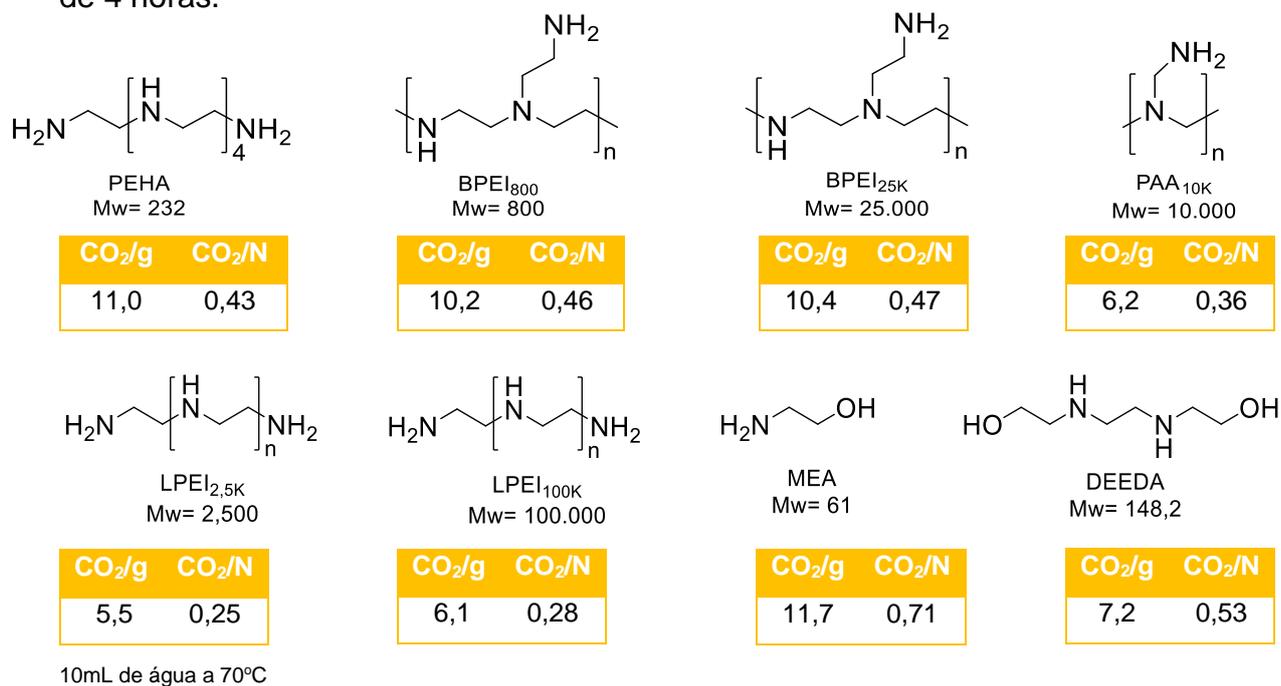


Figura 12. Relação de aminas em termos de mmol de CO₂ capturado por grama de amina e mols de CO₂ capturados por mols de nitrogênio.

Diante dos catalisadores apresentados na figura 13 e as aminas anteriormente citadas, foram selecionados alguns dados para discussão (Tabela 4).

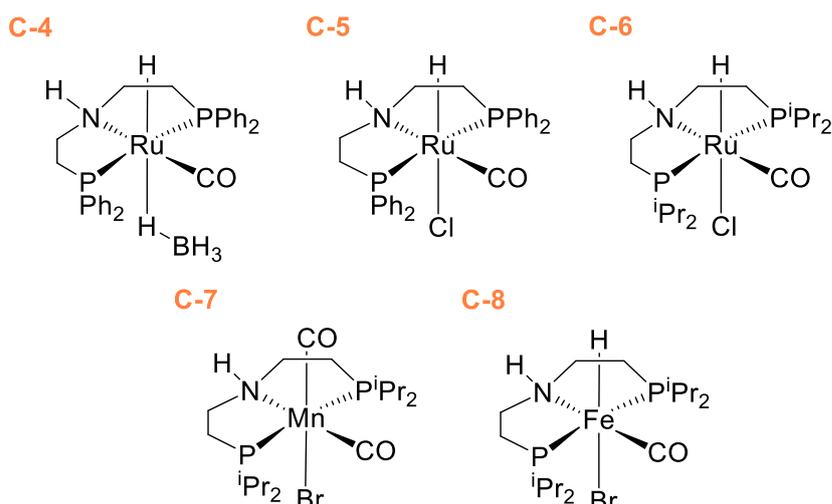


Figura 13. Catalisadores empregados na presença de aminas por Sayan Kar et. al. (2018)

Apesar de possuir uma melhor captura de CO₂, a monoetanolamina (MEA) - bastante utilizada na indústria para arraste de CO₂ e H₂S de gases combustíveis - não contribuiu na formação de metanol, mas sim de formamida e formatos intermediários,

assim como a PAA_{10K}, o que abre a questão da não funcionalidade de aminas primárias na etapa de hidrogenação de formamida para formação de metanol, (segunda etapa). A amina PEHA também demonstrou um ótimo potencial de captura de CO₂, obtendo rendimentos em relação à formação de CH₃OH crescentes quando adicionadas maiores quantidades de catalisador **C-4**. Devido à semelhança de estrutura, com o catalisador **C-5** houve um rendimento similar. Já para os catalisadores **C-6**, **C-7** e **C-8** não houve formação de metanol na fase orgânica, podendo ser atribuído ao volume do ligante isopropila, o qual doa uma maior densidade eletrônica ao centro metálico. Com isso, a ligação metal-carbonila se fortalece, dificultando a abstração dos haletos para ativação do catalisador.

Para as demais aminas a reação foi feita apenas com o catalisador **C-4**, a 20 μmol, destacando-se BPEI_{880k} com rendimento de 45%, proporção entre fases orgânica/aquosa 0,18 e uma considerável atividade do catalisador TON=225; BPEI_{25k}, possuindo uma proporção menor, 0,13, mas rendimento e TON superiores, 50% e 260; DEEDA com atividade catalítica mediana TON=165, rendimento de 46% e proporção de fases 0,14.

Tabela 4. Testes catalíticos empregados aos complexos.

PEHA	μmol cat.	Formato (%)	Formamida (%)	CH ₃ OH (mmol)	Rendimento	CH ₃ OH fase org/aq	TON
C-4	10	11	10	5,2	47	0,16	520
C-4	20	5	2	8,7	79	0,17	435
C-4^a	20	12	11	5,7	52	0	285
C-4^b	20	9	6	6,3	57	0	315
C-4^c	50	3	0	10,4	95	0,17	208
C-4^d	50	5	0	4,8	89	0,11	96
C-5^e	20	6	13	7,4	67	0,15	370
C-6^e	20	15	20	0,5	5	0	25
C-7^e	20	18	19	0,5	5	0	25
C-8^e	20	20	18	0	0	nd	0

Condições Reacionais: 1 g de amina, 5 mL de 2-MTHF, P_{H₂} (70 bar), 145 °C, 72 h. ^aCPME como solvente. ^bp-xileno como solvente. ^cP_{H₂} (80 bar). ^dCO₂ capturado por ar simulado com uma concentração de CO₂ de 408 ppm com 0,79 g PEHA e 1 mmol de K₃PO₄.

Analisando os solventes testados para uma solução bifásica ideal (2-MTHF, CPME e p-xileno) foi concluído que quanto maior o caráter hidrofóbico do solvente maior o acúmulo do produto na fase aquosa. Consequência das diferentes solubilidades dos componentes da reação em solventes orgânicos visto que, quanto mais hidrofóbico maior dificuldade do solvente interagir com o metanol, fazendo com que o mesmo interaja mais com a solução aquosa, por possuir maior polaridade.

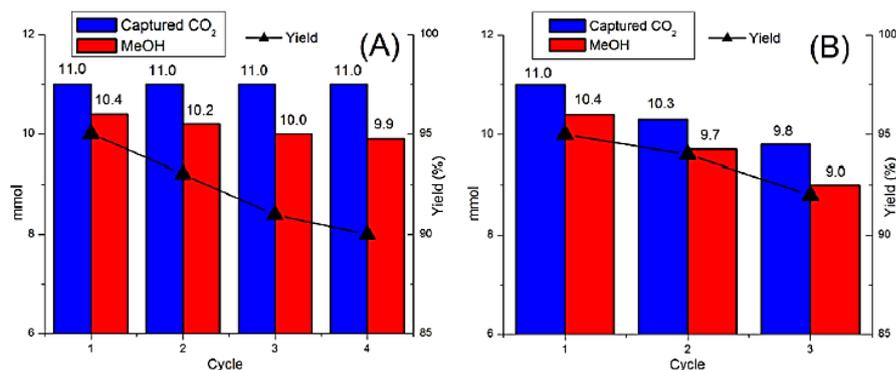
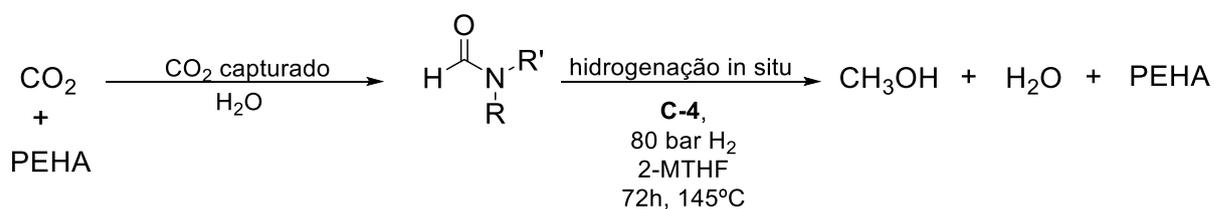


Figura 14. Dados referentes à reciclagem do catalisador (A) e da amina (B) utilizados na reação de formação de metanol. Fonte: Sayan Kar et al.

Tratando-se da reciclagem dos catalisadores (figura 14), foi estudado primeiramente o catalisador recuperado na fase orgânica e reutilizado para hidrogenação e, após 4 ciclos, a eficiência do catalisador **C-4** foi de 95% do ciclo inicial obtendo 40,5 mmol de metanol formado. No segundo estudo (B) o catalisador e a amina foram recuperados e reutilizados obtendo 89% de eficiência de captura de CO₂ no terceiro ciclo e 87% de produtividade de metanol; os autores justificam o pequeno decréscimo pela presença das espécies intermediárias depois da reação e a perda de amina nas vidrarias durante a transferência.



Esquema 3. Condição reacional para captura integrativa (na presença de amina) de CO₂ para hidrogenação a metanol proposta por Sayan Kar et.al.

Elucidada a melhor condição de reação (esquema 3) e a eficiência de reciclagem tanto do catalisador como amina, o grupo traçou como objetivo o desenvolvimento de um fluxo contínuo de CO₂ a metanol.

4.1.2.2 MECANISMO REACIONAL DA HIDROGENAÇÃO CATALÍTICA DO CO₂ ASSISTIDA POR AMINA

Como foi observado anteriormente, o catalisador é o componente chave da hidrogenação de CO₂. Portanto, para uma melhor escolha de condição reacional, reagentes assistentes, possíveis subprodutos e viabilidade econômica, é de extrema importância um mecanismo reacional elucidado e foi o que Sayan Kar et al executaram neste trabalho através de uma investigação profunda quanto ao mecanismo de hidrogenação homogênea de CO₂ assistida por amina através de catalisadores de rutênio com ligantes pinça⁵ (figura 15).

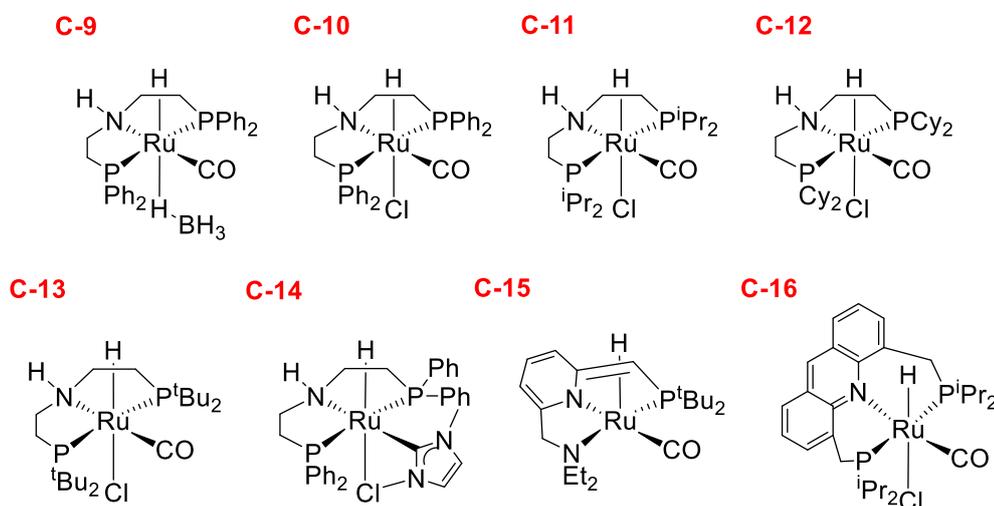
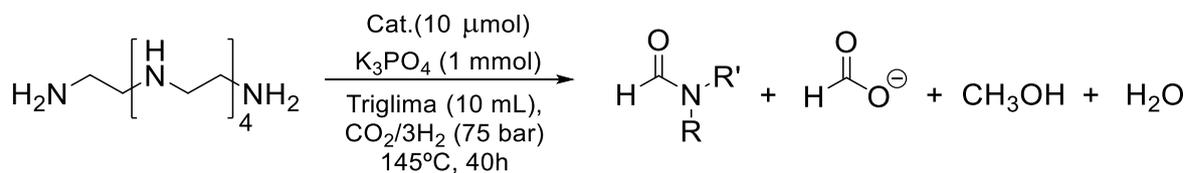


Figura 15. Catalisadores propostos por Sayan Kar (2019).

A proposta reacional foi dividida em duas partes: formilação da amina in situ formada por sal formato de alquilamônio e hidrogenação da formamida com dois equivalentes de H₂ para obter CH₃OH com a regeneração da amina. Para o estudo da reação foi utilizada a amina PEHA, a qual demonstrou maior rendimento, sob as condições descritas no esquema 4. Rendimentos similares entre os catalisadores **C-9** e **C-10** foram observados assim como suas atividades catalíticas.



Esquema 4. Reação de hidrogenação proposta por Sayan Kar (2019).

⁵ - Denominação para ligantes PNP os quais se coordenam ao metal, como uma pinça, “aprisionando-o”.

Os rendimentos entre os catalisadores **C-9** a **C-13** decresceram conforme aumenta o volume dos substituintes das fosfinas dando destaque a não formação de metanol utilizando **C-11** a 125°C formando uma pequena parcela de formato e majoritariamente formamida, 28,4 mmol, com TON de 3070. Assim como **C-12**, para os catalisadores **C-13**, **C-15** e **C-16** houve uma atividade catalítica alta para formação dos intermediários formato e formamida com valores de 1570, 1910, 1880 e 1170, respectivamente, sem formação de metanol. A não formação se atribui ao volume dos substituintes e, no caso dos catalisadores **C-15** e **C-16**, a ausência do hidrogênio ligado à amina do ligante PNP faz com que não haja hidrogenação de formamida a metanol (DUB, 2017). Para o catalisador **C-9** houve baixa atividade catalítica e rendimentos, conforme tabela 5.

Tabela 5. Atividades e seletividades dos catalisadores que formaram metanol propostos por Sayan et. al a partir da hidrogenação de CO₂.

Catalisador	Formato (mmol)	Formamida (mmol)	CH ₃ OH (mmol)	CO (limite de detecção 0,099%)	TON (formato + formamida)	TON (metanol)
C-9	1,2	8,0	10,5	0,21	920	1050
C-10	1,6	8,1	10,4	0,22	970	1040
C-11	1,1	22,6	3,2	0	2370	320
C-12	1,0	14,7	0,5	0	1570	50
C-14	1,3	7,0	6,8	0,1	830	680

Nota-se que entre as pesquisas de 2018 e 2019 para o catalisador **C-9** e **C-10** (os que obtiveram maior rendimento) houve formação de CO para um limite de detecção 0,099% quando utilizada a base triglima na reação, podendo ser produto da desidrogenação do ácido fórmico ou, como citado no artigo, produto da decomposição de formaldeído formado in situ durante a reação. Com o acréscimo dessa base, nota-se que o rendimento e a atividade do catalisador para formação de metanol dobraram e um forte decréscimo para formação de formato, caindo 10x enquanto para formamida 1,25x para o catalisador **C-9**.

Para **C-10** o comparativo se dá também pela quantidade de catalisador, visto que na pesquisa anterior do grupo, em condições similares desta, foram utilizados apenas 20 µmol de complexo. Fazendo um comparativo, foi descrita uma maior

atividade para a formação de metanol quando reduzida pela metade a quantidade de catalisador, com um aumento de 2,8x assim como para produção de metanol, com um aumento de 1,4x. No caso de formatos e formamidas, os decréscimos foram de 3,75 e 1,6x, respectivamente.

Nota-se um decréscimo na obtenção de metanol conforme o volume da nuvem eletrônica de cada substituinte $t\text{-Bu} > \text{Cy} > i\text{-Pr} > \text{Ph}$. Isso se dá pela eletrodoação do ligante PNP, visto que com o aumento da doação de densidade eletrônica para o centro metálico gera uma maior retrodoação entre metal-carbonila fazendo com que haja um decréscimo da labilidade da carbonila axial do complexo metálico e, como observado no ciclo catalítico da figura 16, é necessária a desativação da espécie biscarbonílica monohidrída de rutênio para hidrogenação de formamida.

No caso do substituinte fenila, devido a maior labilidade da ligação CO, a estrutura é revertida para a espécie dihidreto, a qual catalisa a hidrogenação de formamida. Diferentemente quando o substituinte for isopropil, onde a quantidade de CO aumenta de uma forma que impossibilita a reversão para espécie dihidreto, assim como para terc-butil. Ao avaliar o substituinte ciclohexil em condições de 60 bar de H_2 por 40h a 145°C , houve o desaparecimento das duas carbonilas do complexo biscarbonílico observado no espectro ATR-IR e o aparecimento de uma nova carbonila, correspondendo à espécie dihidreto monocarbonílica, a qual hidrogena formamida explicando a pequena, mas existente, parcela de metanol formada.

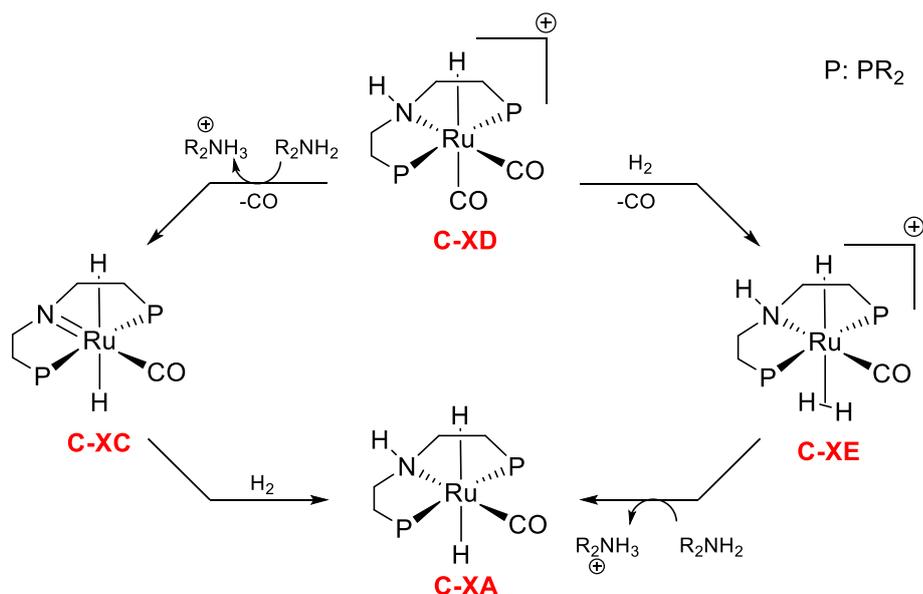


Figura 16. Rota proposta por Sayan Kal et. al para a conversão da espécie biscarbonílica para dihidrída.

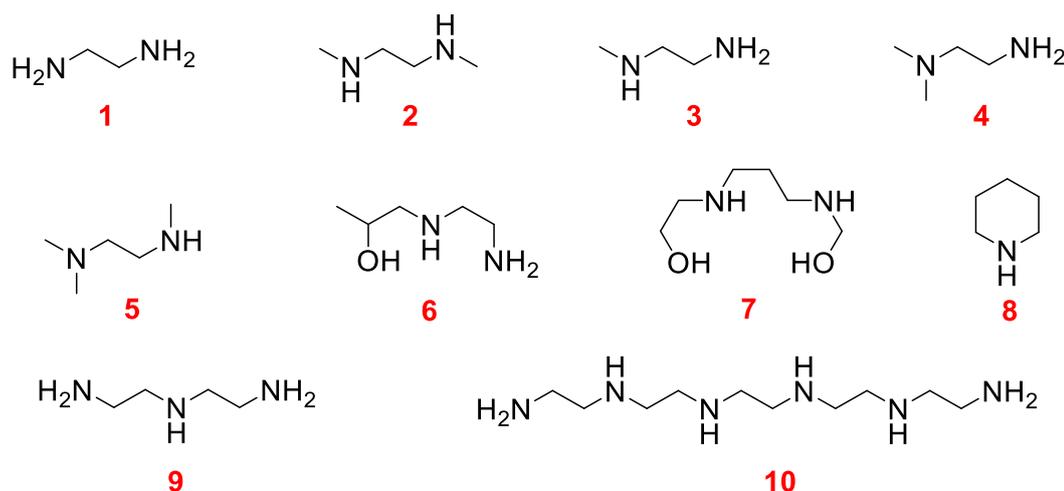


Figura 17. Aminas que compõem o escopo de Sayan Kar (2019).

Com as aminas 2, 3 9 e 10 (figura 17) são obtidos rendimentos satisfatórios (figura 18) para formação de metanol. Destacando-se as aminas secundárias que, devida sua basicidade, obtiveram um maior rendimento pois auxiliam com maior facilidade a adição heterolítica do hidrogênio para formação da espécie dihidreto (figura 19, intermediário C-XE para C-XA). Para as aminas 4 e 5 não houve formação de metanol por possuírem aminas terciárias, as quais geram um impedimento por serem menos básicas. Para as aminas 7, 8 e 9 a grande geração de formamida se dá pela ciclização dos seus intermediários.

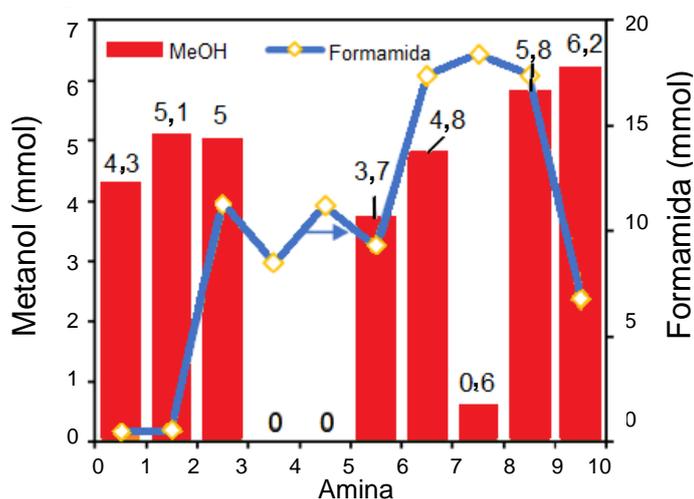


Figura 18. Rendimentos de metanol e formamida com as diferentes aminas estudadas nas mesmas condições reacionais. Foram utilizados 5,1 mmol de PEHA, DETA (9) 10,2 mmol e para as demais diaminas 15,3 mmol. Fonte: Sayan Kar et. al.

Rendimentos menores são encontrados quando há hidroxilas que, por serem mais eletronegativas, abstraem preferencialmente o hidrogênio das espécies catalíticas. São observadas baixas quantidades a nulas na formação de formamidas

quando se tratam de aminas primárias. Estas produzem quantidades intermediárias de metanol.

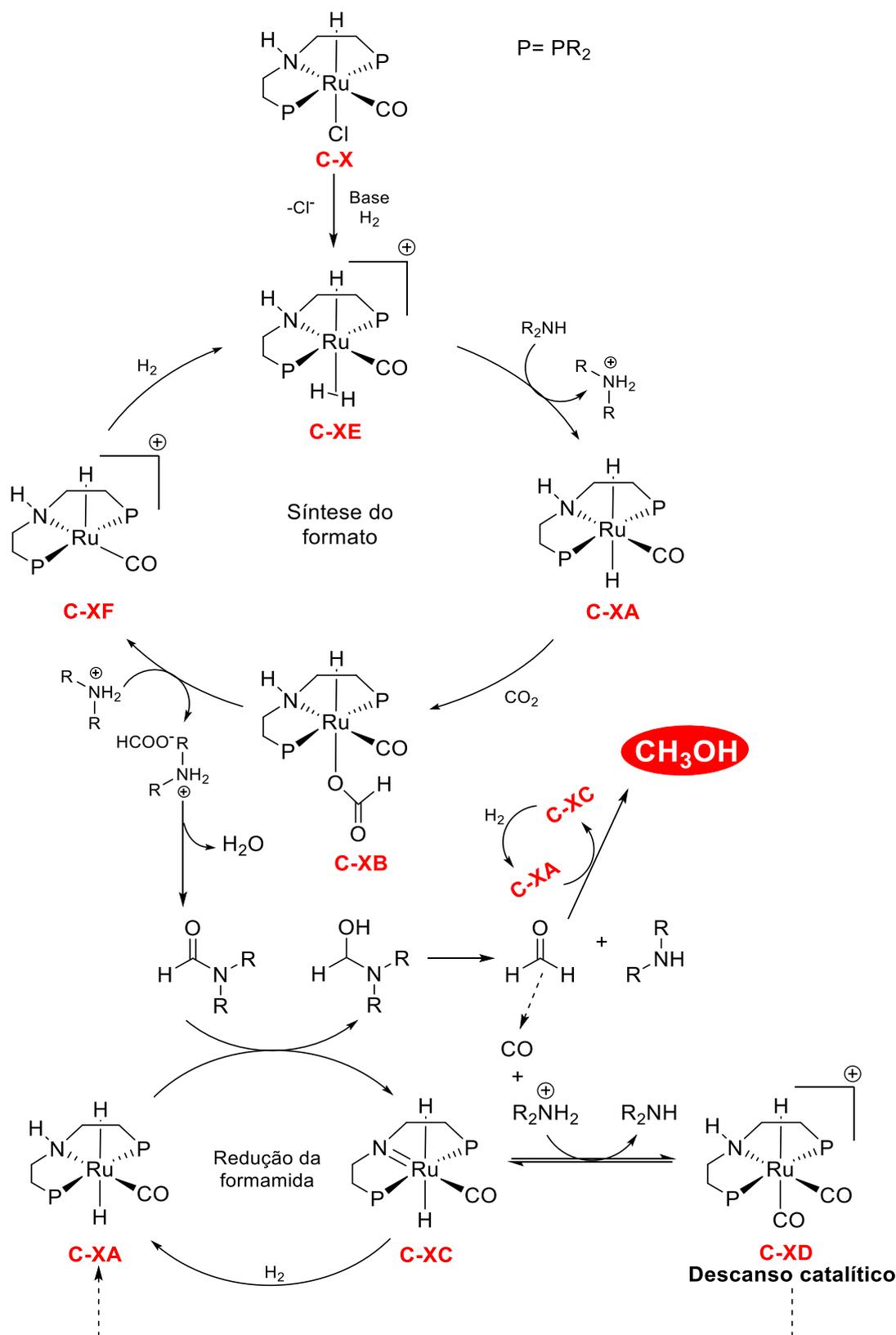


Figura 19. Mecanismo proposto por Sayan Kal et. al para hidrogenação de CO_2 assistida por amina.

A importância da amina no ciclo reacional vai desde a dissolução de CO₂ da atmosfera reacional a assistir o desprendimento de formato ligado ao centro de rutênio para formar o sal de alquilamônio. Pois, em sua ausência, a espécie de rutênio ligada à formato não consegue reduzir a formamida e é incapaz de formar a espécie dihidreto (figura 16). Dentre as várias aminas, as diaminas ou poliaminas com unidades de diamina primária/secundária foram as mais eficientes na produção de CH₃OH (KAR et al., 2019).

Com o mecanismo elucidado (figura 19) e feito um estudo de quantidade de solventes pode-se concluir que a reatividade dos ligantes pinça é diretamente ligada à labilidade do grupamento carbonila axial do complexo biscarbonílico pois, quanto maior a labilidade, maior a probabilidade de sair do descanso catalítico e dar continuidade à reação. Tal complexo possui capacidade de catalisar de maneira seletiva as aminas formamidas correspondentes das poli/diaminas e, para o catalisador Ru-MACHO e a amina PEHA após 10 dias de catalisador ativo a reação apresentou um TON de 9900. O grupo objetiva desenvolver uma segunda geração de catalisadores pinça para a hidrogenação de CO₂ com uma maior atividade catalítica.

4.1.2.3 HIDROGENAÇÃO DE CO₂ COM ADITIVO

Leitner sugeriu a hidrogenação direta de CO₂ com o auxílio de um aditivo através do complexo Ru-triphos, precursor catalítico. Devido ao arranjo geométrico favorável do ligante Triphos, ocorre uma série de transferências de hidreto e protonólises assistidas pelo meio ácido, para a redução de CO₂, formando um intermediário ácido fórmico, sucedido a formaldeído, dentro da esfera de coordenação. O co-catalisador ácido, bis-trifluorometano sulfonamida (HNTf₂), coordenado no complexo serve como ânion para esse complexo catiônico alcançando uma atividade catalítica com valor de TON = 442 (figura 20) (WESSELBAUM, 2015). Após realizar 3 ciclos, o Ru-triphos com o solvente THF conseguiu alcançar um TON de 603 para a produção de metanol (figura 21). Em 2012, Leitner utilizou etanol como um aditivo a fim de estabilizar o intermediário formato a éster, o sistema catalítico atingiu um TON de até 221.

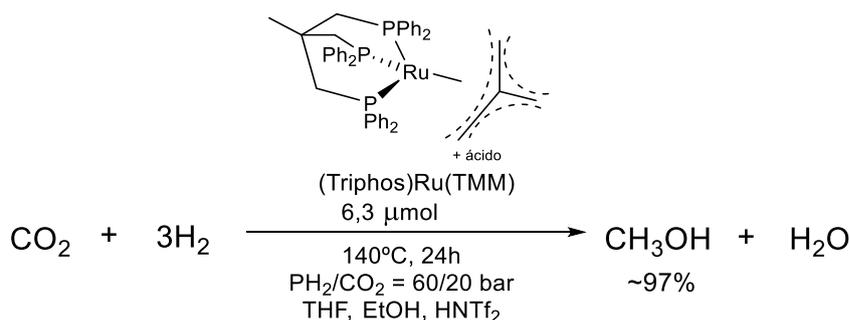


Figura 20. Condições reacionais de hidrogenação direta de CO_2 com aditivo desenvolvida por Leitner 2019.

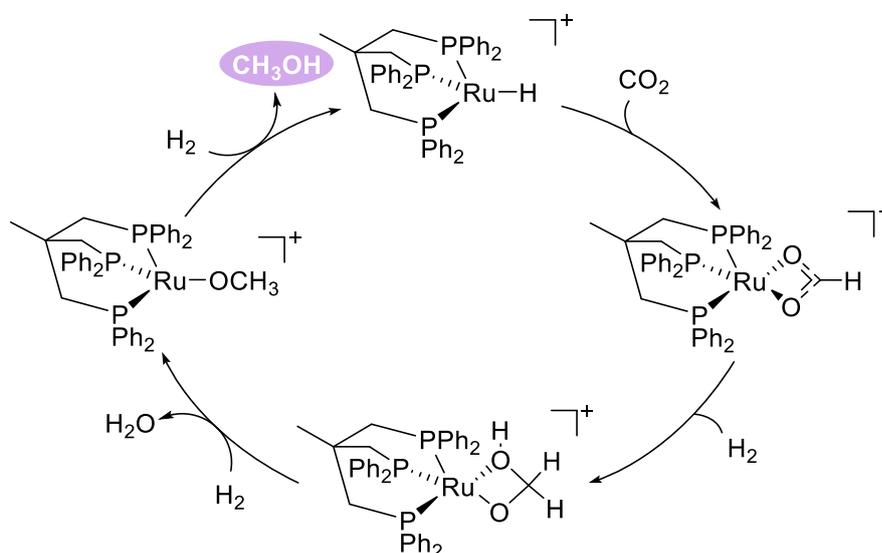


Figura 21. Reação e mecanismo de hidrogenação direta de CO_2 proposto por Leitner et al (2019)

4.2 HIDROGENAÇÃO DE CO_2 POR MEIO INDIRETO

4.2.1 HIDROGENAÇÃO DE ÉSTERES E DERIVADOS DE ÁCIDO FÓRMICO PARA OBTENÇÃO DE METANOL

4.2.1.1 HIDROGENAÇÃO DE ÉSTERES PARA OBTENÇÃO DE METANOL

Jing Zhang et al. propuseram a hidrogenação indireta de CO_2 partindo de ésteres que podem ser formados previamente a partir do CO_2 (ver etapas A e B da figura 10). No trabalho, os autores sugerem um ciclo catalítico que promove uma sequência de aromatização e desaromatização do complexo pinça, anteriormente utilizado em outros trabalhos. O diferencial desta pesquisa é a geração de produtos que possuem aplicação determinada, não gerando desperdícios, diferentemente das hidrogenações de ésteres encontradas na literatura que, além de utilizarem apenas

ésteres ativos, possuem hidretos metálicos em escala estequiométrica a altas pressões e temperaturas necessitando de aditivos para aumentar a conversão.

Através de condições reacionais brandas, podem ser hidrogenados ésteres não-ativos gerando seus respectivos álcoois, diferindo das reações encontradas na literatura para ésteres ativos. Como nesta revisão bibliográfica nosso enfoque é a formação de metanol, foram colhidos dados apenas para esta síntese, podendo ser encontrados para demais álcoois no escopo do artigo. Para um melhor entendimento do mecanismo de reação e entender o diferencial perante às outras pesquisas, o grupo desenvolveu um estudo sobre o mesmo, explicando então a definição da aromatização e desaromatização citada anteriormente.

Ao sofrer adição oxidativa, o catalisador, satura as ligações do ligante PNN e o centro de rutênio é hidrogenado e, ao ser acrescentado o éster em questão é promovida a abertura do braço de etilamina, como observado na figura 22, esta abertura promove a vacância de um sítio onde pode ser inserido o éster ao complexo. Após, a migração do hidreto do centro metálico à carbonila, é feita a transferência de hidreto seguida da liberação do hemiacetal, restituindo o braço de etilamina e voltando à forma inicial do catalisador.

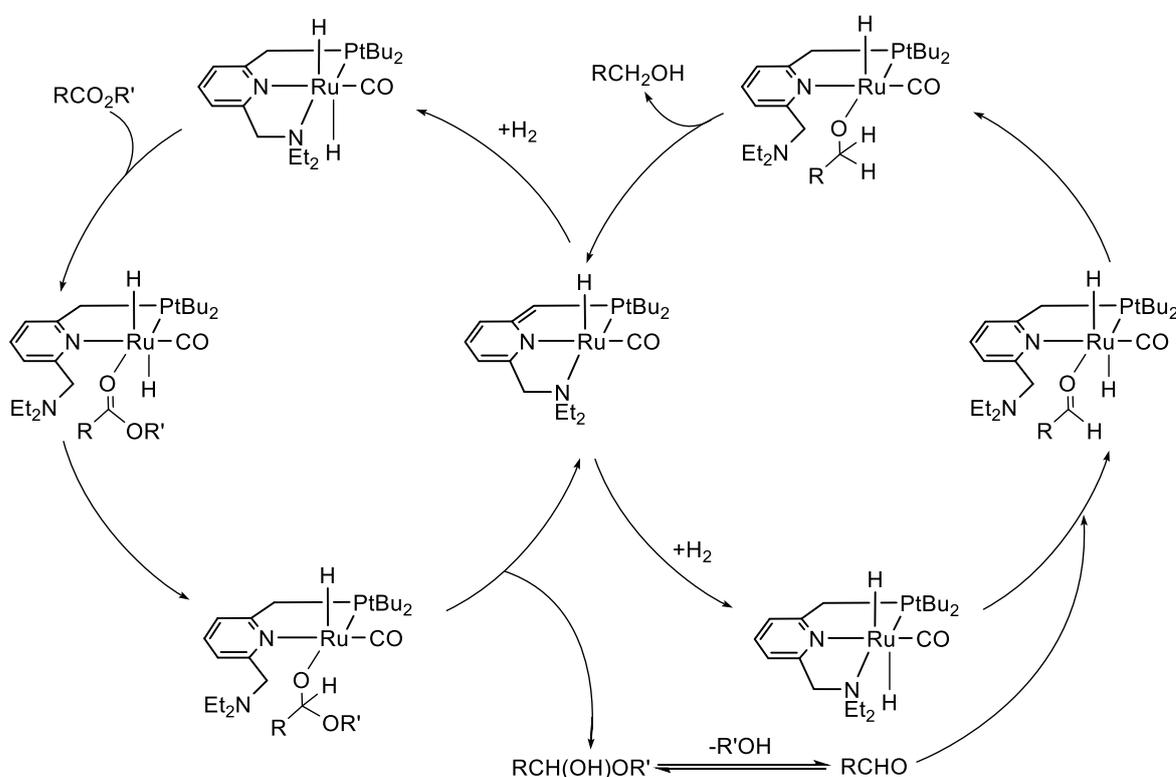
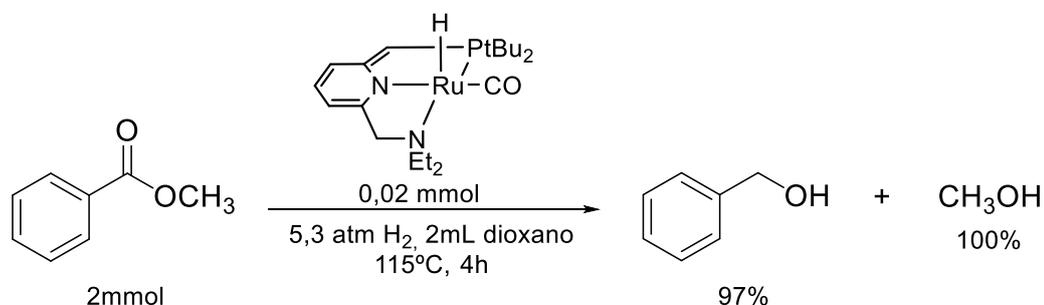


Figura 22. Ciclo catalítico proposto por Jing Zhang et. al. para hidrogenação de ésteres.

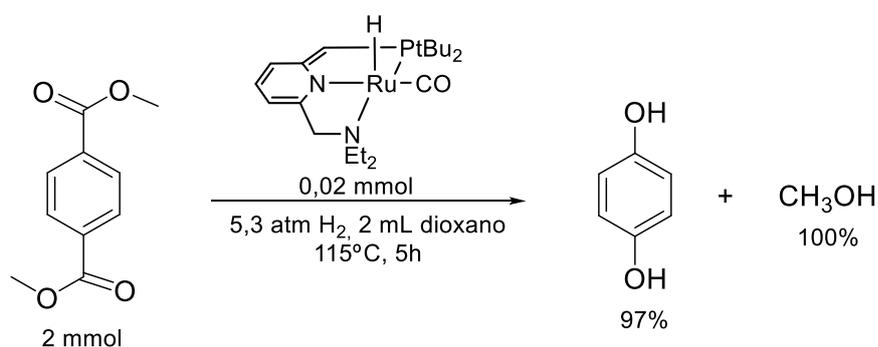
O hemiacetal é um equilíbrio de aldeído. Então, após a liberação do álcool correspondente ao éster empregado, o aldeído ligado ao centro metálico sofre as mesmas etapas anteriormente citadas para liberação do álcool correspondente gerando as reações citadas nos esquemas 5 e 6.



Esquema 5. Formação de metanol a partir da hidrogenação de benzoato de metila proposta por Jing Zhang et al.

Para a hidrogenação de benzoato de metila foram obtidos 100% de rendimento para metanol traços de apenas 1% de benzoato de benzila, podendo ser facilmente separados por destilação devido a suas diferenças de ponto de ebulição. Como subproduto, o álcool benzílico é um poderoso solvente utilizado para tintas, resinas epóxi entre outros sendo assim de grande valia para a indústria química.

Utilizando um éster ativo, tereftalato de dimetila, houve formação seletiva de metanol, o que não foi surpreendente por já ser anteriormente citado na literatura, gerando 1,4-dihidroxibenzeno como subproduto. Comercialmente conhecido como hidroquinona ele pode ser aplicado tanto para tratamento de melasmas como para clareamento de manchas.



Esquema 6. Formação de metanol a partir da hidrogenação de tereftalato de dimetila proposta por Jing Zhang et al.

Nota-se que em artigos anteriores quando o ligante pinça era PNP, não havia essa descoordenação parcial do ligante, ressaltando a importância da hemilabilidade quando se trata do ligante PNN pois ele que promove a coordenação do éster

aumentando o rendimento da reação. Quando utilizado o ligante PNP houveram baixas conversões devida a não aptidão da fosfina de exercer este papel, visto que, por ser um ligante mole, é mais polarizável então dificilmente se descoordenaria do centro metálico como a etilamina, ligante duro e por consequência pouco polarizável.

4.2.1.2 HIDROGENAÇÃO DE ORGANO-CARBAMATOS E CARBONATO DE DIMETILA PARA OBTENÇÃO DE METANOL

Devido à vasta incidência de eficientes conversões de CO_2 a derivados de ácido fórmico como formatos de metila, carbonatos de dimetila entre outros, a hidrogenação destes compostos para formação de metanol é qualificada como uma boa estratégia para hidrogenação indireta de CO_2 . Jing Zhang e pesquisadores continuaram com a estratégia de catalisadores com ligantes pinça do tipo PNN para obtenção de metanol, entretanto, optaram por ampliar o escopo da hidrogenação indireta com estes derivados juntamente com duas reações sem precedentes: hidrogenação de organo-carbamatos e carbonato de dimetila (figura 23). A reação de formação dos intermediários se dá pela carbonilação de metanol (para formato de metila e carbonato de dimetila), hidrogenação de CO_2 em meio metanólico para formato de metila e N-formilação de metanol para carbonato de dimetila. Já para carbamatos CO_2 é reagido com metanol e a amina correspondente ao carbamato desejado.

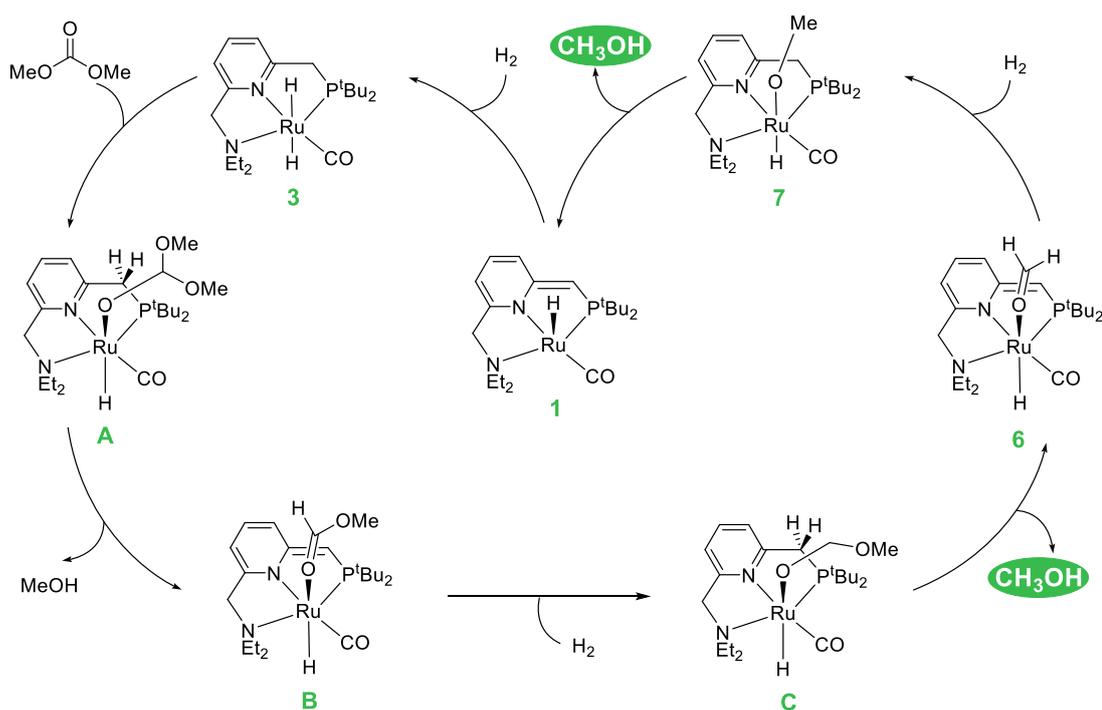
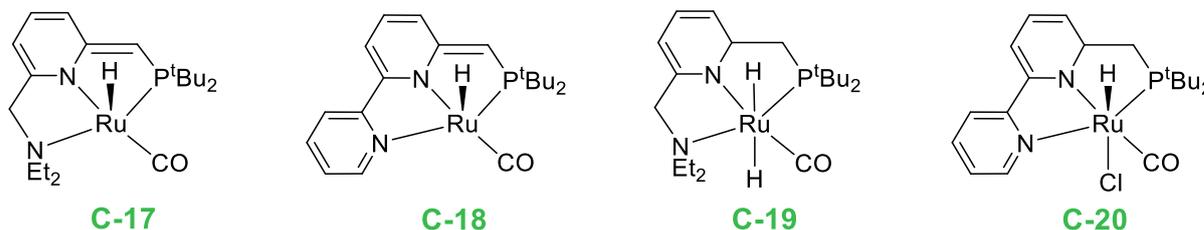


Figura 23. Ciclo catalítico para a hidrogenação catalítica do carbonato de dimetila por Jing Zhang (2011).

Tabela 6. Testes catalíticos de hidrogenação de ésteres a metanol empregando catalisadores de rutênio Jing Zhang et al. (2011).



	Solvente	PH ₂ (atm)	T (°C)	Tempo (h)	Conv. (%)	Rend. (%)	TON
	1,4-dioxano ^a	40	145	3,5	>99	>99	2500
				1	>99	>99	2500
	THF ^b	40	145	48	96	96	960
				14	89	88	4400
	THF ^d	10	110	2	89	88	890
				8	>99	>99	990
	THF ^d	10	110	48	-	97	-
					-	98	-
					-	94	-
	THF ^e	10	110	52	-	81	-
	1,4-dioxano ^f	9	145	36	>99	>99	990
	THF ^g	10	110	48	96	96	1440
	THF ^h	50	110	14	94	94	4700
	THF ⁱ	10	110	48	84	81	1215
	THF ^j	10	110	48	93	91	1365
	n.d ^k	10	80	8	99	98	980

^aC-17 (0,01mmol), carbonato de dimetila (25 mmol), 20 mL solvente aquecido em um Parr Apparatus. ^bC-18 (0,005 mmol), carbonato de dimetila (25 mmol), 5mL solvente seco aquecido em autoclave. ^cC-18 (0,01 mmol), carbonato de dimetila (10 mmol). ^dC-18 (0,01 mmol), carbamato (1 mmol), 2 mL solvente seco aquecidos em tubo Fischer-Porter gerando as respectivas aminas como subprodutos. ^eC-18 (1 mol%), solvente seco. ^fC-17 (0,01 mmol), formato de metila (10 mmol), 2mL de solvente seco aquecido em tubo Fischer-Porter. ^gC-18(0,01 mmol), formato de metila (15 mmol). ^hC-18 (0,005 mmol), formato de metila (25 mmol), 5mL de solvente seco aquecido sob pressão de H₂ em autoclave. ⁱC-19 (0,01 mmol), formato de metila (15 mmol). ^jC-20 (0,01 mmol), formato de metila (15 mmol) e 0,01 mmol de KOtBu. ^kC-18 (0,01 mmol) formato de metila (10 mmol).

Neste trabalho nota-se um ótimo aspecto em relação à economia de átomos e a viabilização da química verde devido à ausência de solvente. Apesar de possuir uma

menor atividade catalítica em relação às reações com solvente, altos rendimentos para na conversão de carbonato de dimetila e formato de metila foram obtidos sem solvente em baixo tempo reacional (tabela 6). Na presença de 1,4-dioxano o catalisador **C-17** apesar de mostrar uma atividade catalítica moderada para formato de metila, apresentou rendimentos e conversões surpreendentes tanto para o mesmo quanto para carbonato de dimetila, sendo com esse substrato um melhor desempenho catalítico. Catalisador **C-18** desenvolveu um maior desempenho perante aos demais, tendo uma maior atividade nos solventes 1,4-dioxano e THF. Quando utilizado o catalisador **C-19**, foi obtido um rendimento mediano em longo período de tempo, semelhante à **C-20** na presença de uma base auxiliar, KOtBu, pois em sua ausência não houve formação de metanol pois é necessária a formação de KCl para ativação do catalisador. A ausência de insaturação no ligante PNN faz com que não haja ressonância do braço benzílico, diminuindo a atividade do catalisador, mas não impossibilitando de reagir pois a espécie é dihidreto, ocorrendo um mecanismo similar ao trabalho de 2006 (figura 22).

4.2.1.3 HIDROGENAÇÃO DE CARBONATO CÍCLICO PARA PRODUÇÃO DE METANOL E ETILENOGLICOL

Dimetil carbonato, citado no item 4.2.1.2, é de difícil obtenção através de CO₂, então Zhaobin Han et al propôs uma rota sintética de grande interesse através de carbonato de etileno, gerando um rendimento de 99% em condições similares (figura 24).

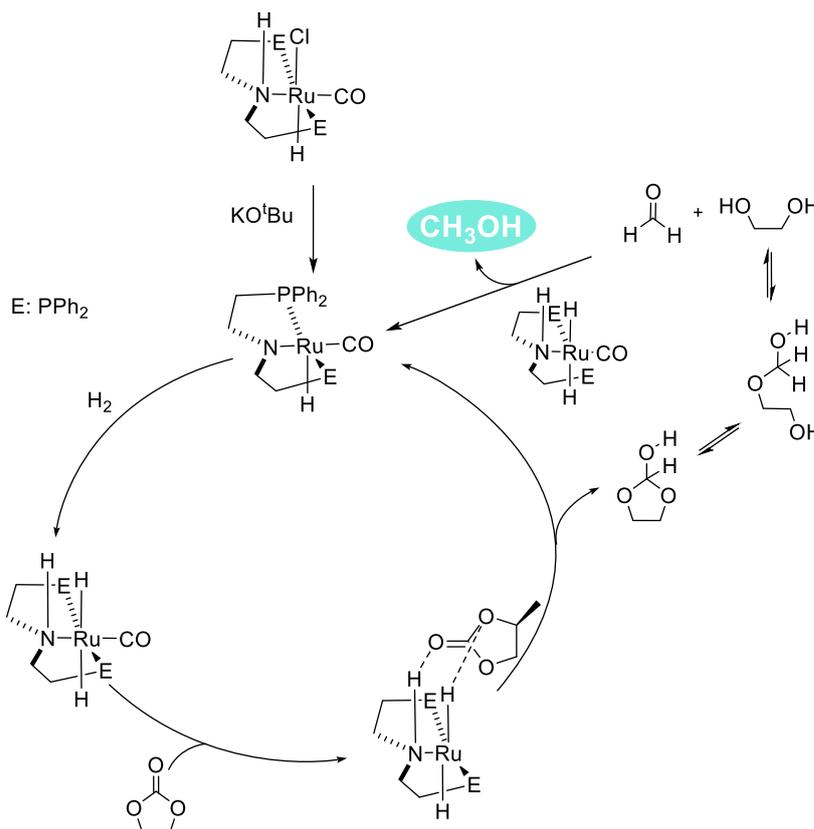


Figura 24. Mecanismo da reação de hidrogenação de carbonato cíclico para produção de metanol e etilenoglicol proposto por Zhaobin Han et al. (2012).

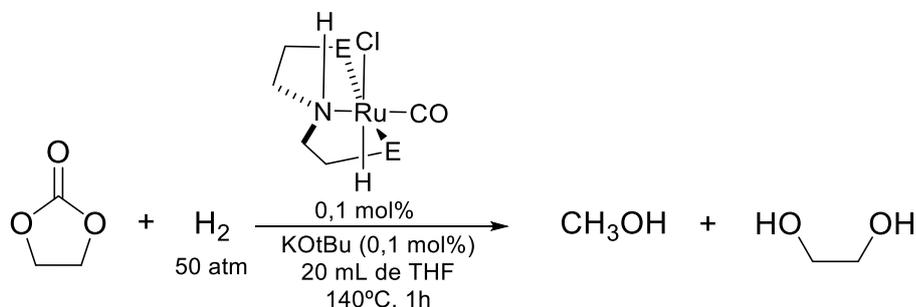


Figura 25. Condições reacionais por Zhaobin (2012).

Este processo forneceu uma abordagem fácil para a produção simultânea de dois importantes produtos químicos a granel, metanol e etilenoglicol (figura 25), a partir de carbonato de etileno, que é disponível industrialmente pela reação de óxido

de etileno com CO₂. Através de hidrogenações catalíticas para diversos carbonatos cíclicos gerando seus correspondentes dióis e metanol foi selecionado o carbonato de etileno como referência devido ao alto rendimento e uma TON de 87000 quando o mesmo catalisador é diminuído 100x em sua quantidade e submetido a uma pressão de hidrogênio de 60 atm por 72h.

4.2.2 HIDROGENAÇÃO DE FORMAMIDAS PRECEDIDAS DE N-FORMILAÇÃO DE AMINAS PARA OBTENÇÃO DE METANOL

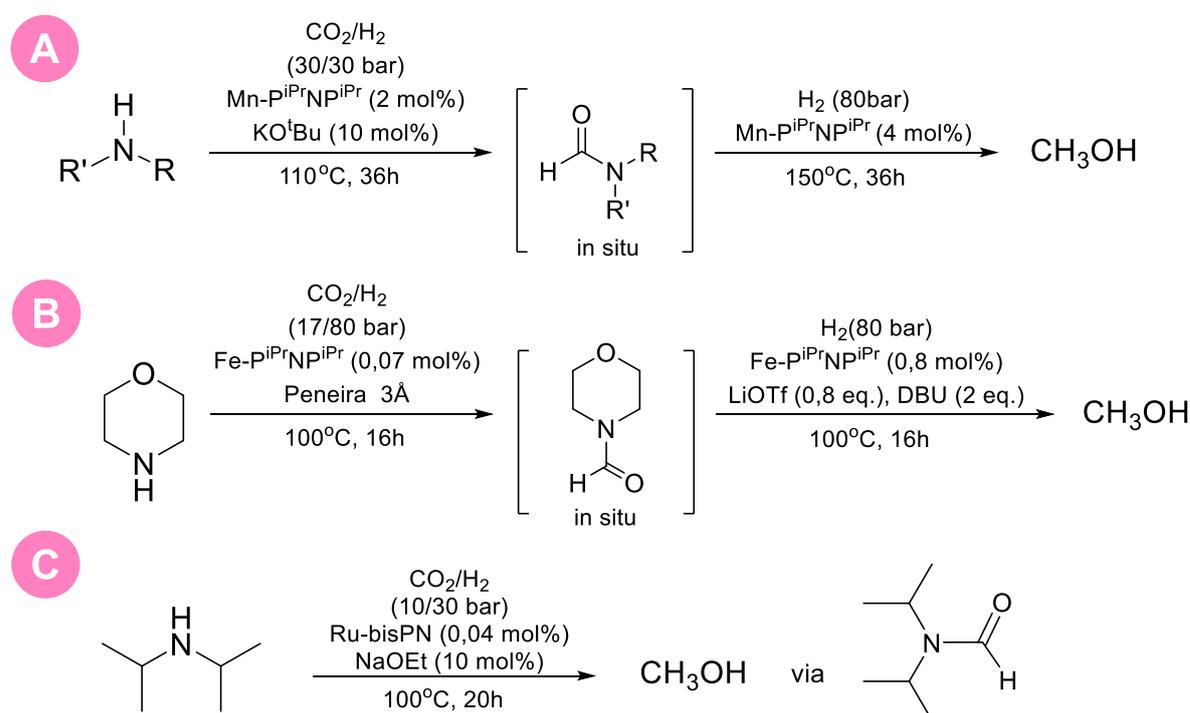


Figura 26. Reações de hidrogenação indireta de CO₂ a metanol, one-pot, catalisadas por Mn, Fe e Ru possuindo ou não etapas intermediárias. Onde A) Prakash (2017); B) Bernskoetter (2019); C) Wass (2013).

Prakash utilizou um metal não nobre como catalisador da hidrogenação de formamida (figura 26) através do complexo de manganês obtendo altos rendimentos de metanol quando benzilamina (84%) e morfolina (71%) foram utilizadas, com uma maior atividade catalítica para morfolina. Bernskoetter, a fim de aumentar o rendimento retirando a água formada na reação utilizou de peneiras moleculares – que devem ser removidas antes do passo de hidrogenação de formamida – aumentando significativamente o rendimento (tabela 7). O excesso de CO₂ inibe a hidrogenação de formamida, portanto a peneira molecular não se emprega apenas para absorção de água, mas também para captura de CO₂ e ácido fórmico e devido a sua natureza básica auxiliará na formação de formamida. Wass e seu grupo de

pesquisa apresentaram distintos catalisadores embasados em rutênio sendo dois deles de estrutura semelhante, mas com substituintes diferentes no nitrogênio do ligante PNP. Quando difere da forma convencional dos substituintes da amina, possuindo uma metila e um hidrogênio, o catalisador desenvolveu um surpreendente TON de 8900 e baixo rendimento. Já com dois hidrogênios os números caíram quase pela metade, levantando a influência do substituinte da amina a qual é pouco relatada. Gordon et al. sugere que a amina age como “um ligante quimicamente inocente e cooperativo”.

Tabela 7. Resultado de hidrogenações indiretas de CO₂ através de aminas para obtenção de metanol.

Catalisador	Amina	Rendimento (%)	TON	Autor
		71	36	Prakash et al. (2017)
		92	590	Bernskoetter et al. (2019)
		~ 3	8900	Everett and Wass (2013)
		~ 1,8	5100	Everett and Wass (2013)

5. PROPOSTA TECNOLÓGICA

Através do sistema de Enerkem é possível observar na prática o conceito de economia circular. Todo o resíduo sólido municipal que poderia ser tratado por incineração ou aterrados, como na maioria dos casos, é utilizado como sistema de alimentação para formação de metanol (figura 27).

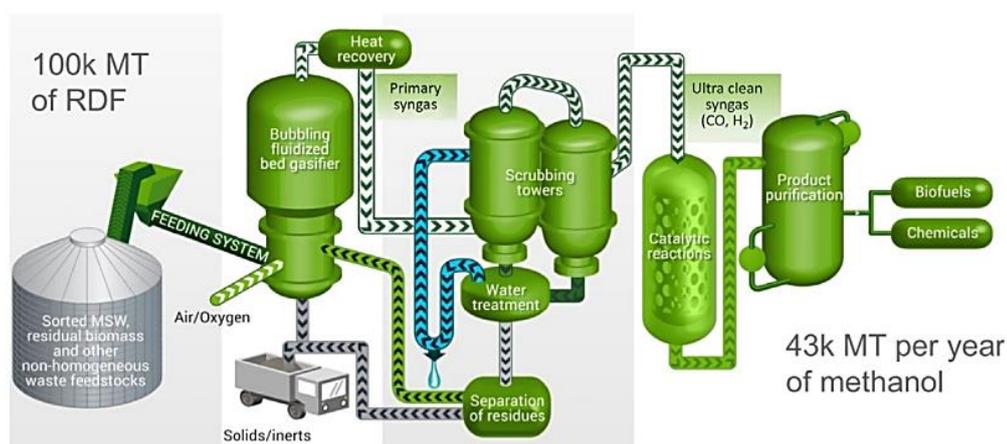


Figura 27. Esquema simplificado da planta de resíduos-a-metanol. Fonte: Enerkem

À primeira vista parece de extrema simplicidade, entretanto, há certas limitações. Um projeto que evite formação de dioxinas, produtos clorados, alcatrão e outros compostos na unidade de gaseificação precisa ser projetado pois além de serem tóxicos podem desativar os catalisadores utilizados. Devido à alta sensibilidade dos catalisadores que produzem metanol é necessário o desenvolvimento de catalisadores sob medida para este processo que não se desative com os possíveis poluentes derivados dos resíduos urbanos. Nesse sistema catalítico é necessário altas pressões e temperaturas, outra limitação que é encontrada pois inviabiliza enviar o gás para a síntese imediatamente após a lavagem com água. O núcleo do processo é o conversor de alta temperatura, onde combustível derivado de resíduo é misturado com oxigênio para produzir um gás de síntese, seguido pelo reator de síntese de metanol onde o gás de síntese é convertido a metanol bruto após sua purificação.

Através das tabela 8 e 9 observam-se os custos para uma nova planta de metanol com produção de 300 toneladas por dia. Em geral, tal processo também pode ser identificado como um processo de captura e reutilização de carbono (CCR), e o excesso de CO₂ pode estar disponível para implantação de captura e armazenamento de carbono (CCS) a um custo muito atraente por tonelada de CO₂.

Tabela 8. Custo de equipamentos para diferentes seções de processos da planta.

Valores estimados para uma planta de metanol de 300 t/d		
Equipamentos	Milhões de €	Milhões de R\$
Reator de conversão de alta temperatura (3 linhas)	28	177,87
Mudança de gás de síntese e remoção de CO ₂	8	50,86
Síntese de metanol	12	76,29
Separador de ar e compressor	10	63,57
Custos totais	58	368,65

Tabela 9. Parâmetros econômicos de estimativa para o custo de operação de metanol.

Custos	Milhões de €	Milhões de R\$
Potência	6,7	42,59
Potencial de escória	1	6,36
Manutenção	4	25,43
Depreciação	16,5	104,90
Outros custos	2	12,71
Mão de obra	3	19,07
Custos totais anuais (1)	33,2	211,13
Receitas		
Eliminação combustível derivado de resíduo	17,5	111,22
CO ₂ não utilizado	2,1	13,34
Excesso de CO ₂	1,92	12,20
rendas totais (2)	21,52	136,73
produção anual de metanol	105000	666960,00
(1)-(2) = Custo de operação	111 (€/t de metanol)	705,7 (R\$/t de metanol)

Embasando-se em dados convertidos de uma planta produzida na Itália nota-se que a manufatura de *commodities* na maioria dos casos não é competitiva em termos de custo com o preço atual do mercado. Por outro lado, combustíveis derivados de resíduos podem já ser competitivos o suficiente hoje em dia para atrair novos investimentos devido seu crescente acúmulo (IAQUANIELLO, 2018).

6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Apesar das estratégias de neutralização do carbono não serem uma solução altamente eficiente para a mitigação das emissões de gases de efeito estufa, o estudo de estratégias de diminuição de poluentes e conversão dos mesmos em produtos de utilidade são imprescindíveis para o combate das problemáticas climáticas as quais estamos e continuaremos enfrentando. Portanto, a hidrogenação catalítica de CO_2 entra como um grande aliado, pois através de novos desenvolvimentos tecnológicos e remanejamento da indústria química, pode ser viabilizado um futuro com menos dependência de combustíveis fósseis, neutralizando o carbono emitido.

Por meio dessa breve revisão bibliográfica foi possível analisar meios de captura de carbono assim como sua conversão, visando ao máximo uma química consciente desde economia de átomos a subprodutos de interesse na indústria, gerando uma diminuição no acúmulo de excedentes. A integração de inteligência artificial se mostra de grande interesse para um futuro próximo visto que o processo mais demorado na substituição de novos meios de obtenção de materiais é o aperfeiçoamento de estratégias que sejam economicamente favoráveis e, nos dias atuais, menos prejudiciais ao meio ambiente. Para tal, o desenvolvimento de um banco de dados com estudos teóricos, caracterização de espectros, estudos cinéticos e todas as informações de valia deve ser feito, entretanto, nem todas as pesquisas elucidadas são compartilhadas de maneira integral, dificultando o possível armazenamento. Alguns desafios tecnológicos são encontrados, ainda assim, a técnica é extremamente promissora. Através de seu intermédio, será possível desenvolver catalisadores heterogêneos cada vez mais adequados para hidrogenação, levando em consideração ajustes estruturais e de superfície. Desta forma, será possível romper com as barreiras hoje encontradas.

Ainda que a catálise homogênea possua um caráter mais brando em suas condições reacionais, entender e ter conhecimento da catálise heterogênea é de grande valia em virtude de a mesma estar em prática na indústria química na produção do composto escolhido para este trabalho: metanol. Reações de RWGS com gás de síntese são feitas desde 1965 utilizando o catalisador $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ e ainda não é elucidado ao certo os intermediários reacionais gerados na superfície de adsorção, entretanto, a atividade catalítica é baixa devido a sua inibição pela formação de água, necessitando uma etapa de remoção da mesma durante o processo. Comparado a

esse método tradicional, novos conceitos e diretrizes foram desenvolvidos na atualidade.

Desenvolvimento de catalisadores heterogêneos bifuncionais de metal-metal ou metal-suporte mostram um desempenho razoável sob condições moderadas. Alinhado com os catalisadores à base de Cu, ZrO_2 mostra-se um suporte promissor pois aumenta de maneira significativa a seletividade do catalisador inclusive na presença de In_2O_3 . Embasados na catálise homogênea em cascata de Chelsea Huff, por exemplo, foi feita hidrogenação utilizando catalisadores em cooperação ou aditivos, os quais não sofrem de incompatibilidade devido ao isolamento natural dos seus sítios catalíticos nas superfícies ou devido ao confinamento em seus poros, oferecendo uma melhor performance catalítica como foram os casos de Cu/Mo_2C e Cu/Cr_2CuO_4 com uma maior produção do que apenas com o catalisador Cu/Mo_2C via intermediários de formato de éster ou ácido fórmico.

Catalisadores homogêneos mostram, em geral, uma alta seletividade e atividade graças ao ambiente eletrônico gerado pelos seus substituintes e os sítios ativos de metal modulados devido ao seu ambiente estérico. Apesar dessas vantagens, o preparo das estruturas catalíticas e incorporação da fabricação contínua com uma reciclabilidade eficiente são desafios fazendo com que, a larga escala, sejam menos promissores devido a pouca estabilidade ao longo do tempo. Aplicando tais catalisadores aliados a amins como aditivo é possível capturar CO_2 , permitindo converter o ácido fórmico gerado in situ para intermediários de formamida em reações one-pot ou cascata. Sayan Kar vem desenvolvendo catalisadores e amins recicláveis mostrando resultados estimulantes, mas ainda assim não possuem alta durabilidade, critério primordial quando se visa uma escala industrial. Entretanto, foram obtidos rendimentos e seletividades de grande valia tanto para seus catalisadores intitulados como **C-9** e **C-10** com moderadas atividades catalíticas. Sua pesquisa foi de importância singular pois trouxe tanto a reatividade de amins distintas juntamente com seu papel na reação quanto a importância da escolha dos substituintes contidos no ligante pinça do complexo catalítico através de um ciclo catalítico completamente elucidado. A anteriormente citada catálise em cascata é um processo de extrema cautela, visto que os catalisadores necessitam concordar com o meio reacional onde se encontram, não sendo desativados por possíveis aditivos. Huff e Sanford desenvolveram um sistema com uma baixa atividade catalítica, mas 98% de conversão e seletividade e, quanto a isso, os autores se comprometeram a

desenvolver um sistema catalítico similar, mas que apresente TON mais altos. Catalisadores com ligantes TMM são vantajosos por possuírem alta hidricidade, ou seja, maior afinidade para ligar-se à um ácido de Lewis através de seu hidreto

Para a conversão de CO₂ por meio indireto, Jing Zhang e colaboradores, executaram um longo escopo de hidrogenação de ésteres e derivados de ácido fórmico aliados à estratégia de ligantes pinça, sendo elucidado um mecanismo catalítico onde o anel PNN possui caráter aromático/não-aromático para suas reações. Hidrogenação inédita de carbonatos de dimetila e organo-carbamatos na ausência de solvente dão um destaque ao trabalho, gerando altas atividades catalíticas e grandes conversões para os catalisadores **C-17 e C-18** de sua pesquisa. Em alternativa à dificultosa obtenção de dimetil carbonato a hidrogenação de etileno carbonato, exibida por Zhaobin e colegas se mostra de extrema eficiência em um curto tempo gerando produtos de importância na indústria química: metanol e etilenoglicol. O catalisador com maior rendimento consegue alcançar um TON de 8700 quando deixado reagir por 72h em uma pressão de 60 atm. Como notado de maneira indireta em reações anteriores, através da hidrogenação de formamidas é possível obter metanol então, com a N-formilação de aminas Prakash, Bernskoetter e Wass utilizaram de maneiras distintas deste método para tal. Prakash e Bernskoetter utilizaram metais não nobres alcançando rendimentos satisfatórios em duas etapas de reação. A fim de interpor o problema de desativação por liberação da água, Bernskoetter utilizou de peneiras moleculares aumentando de maneira surpreendente tanto a atividade catalítica quanto o rendimento. Wass e Everett apresentaram sistemas catalíticos altamente ativos, mas pouco eficientes, o que era esperado devido a amina empregada, anteriormente discutido por Sayan Kar (2019). O catalisador apresentou rendimentos baixos conforme esperado, como no trabalho de Huff e Sanford.

Através de estudos sobre catálise em cascata para catalisadores homogêneos e heterogêneos fomenta o desenvolvimento de reações que aliem estes dois catalisadores, contanto que as condições reacionais do heterogêneo não desativem a do homogêneo. Contudo, a implementação da conversão de CO₂ a metanol caminha a passos lentos apesar de toda a pesquisa e desenvolvimentos obtidos até o momento. É esperado que essa revisão bibliográfica sirva como um guia para possíveis melhorias dos sistemas catalíticos propostos visando uma maior atividade, seletividade e estabilidade podendo funcionar em condições amenas para que a

geração de metanol através da hidrogenação CO_2 utilizando H_2 renovável possa ser, com muito otimismo, o método majoritário para obtenção de metanol em um futuro próximo.

7. REFERÊNCIAS

ARENA, F.; ITALIANO, G.; BARBERA, K.; BORDIGA, S.; BONURA, G.; SPADARO, L.; FRUSTERI, F. **Solid-State Interactions, Adsorption Sites and Functionality of Cu-ZnO/ZrO₂ Catalysts in the CO₂ Hydrogenation to CH₃OH**. Applied Catalysis A, v. 350, p. 16–23, 2008.

BANSODE, A.; URAKAWA, A. **Towards Full One-Pass Conversion of Carbon Dioxide to Methanol and Methanol-Derived Products**. Journal of Catalysis, v. 309, p. 66–70, 2014.

BEHRENS, M. et al. **The Active Site of Methanol Synthesis over Cu/ZnO/Al₂O₃ Industrial Catalysts**, Science, v. 336, p. 893–897, 2012.

BERNSKOETTER, H. W. **Sequential Hydrogenation of CO₂ to Methanol Using a Pincer Iron Catalyst**. Organometallics, v. 38 (15), p. 3084-3091, 2019.

BODANSKY, D. **The legal character of the Paris Agreement**. Review of European, Comparative & International Environmental Law, (25)2, p. 142-150, 2015.

HUFF, C. A.; SANFORD, M. **Cascade Catalysis for the Homogeneous Hydrogenation of CO₂ to Methanol**, Journal of the American Chemical Society, v. 133, p. 18122–18125, 2011.

CHEN, Y.; CHOI, S.; & THOMPSON, L. T. **Low temperature CO₂ hydrogenation to alcohols and hydrocarbons over Mo₂C supported metal catalysts**. Journal of Catalysis, v. 343, p. 147–156, 2016.

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

DUB, P. A.; SCOTT, B. L.; GORDON, J. C. **Why Does Alkylation of the N–H Functionality within M/NH Bifunctional Noyori-Type Catalysts Lead to Turnover?** Journal of the American Chemical Society, v. 139, p. 1245–1260, 2017.

EVERETT, M.; WASS D. F., **Highly productive CO₂ hydrogenation to methanol – a tandem catalytic approach via amide intermediates**, Chemical Communications journal, v. 53, p. 9502–9504, 2017.

GAO, P. et al. **Oxide Modified Cu/ZnO/Al₂O₃ Catalysts via Hydrotalcite-Like Precursors for CO₂ Hydrogenation to Methanol**. Catalysis Science & Technology, v. 5, p. 4365–4377, 2015.

GÓMEZ-BOMBARELLI, R. **Reaction: the near future of artificial intelligence in materials discovery**. Chemistry 4, p. 1189–1190, 2018.

GRABOW, L. C.; MAVRIKAKIS, M. **Mechanism of Methanol Synthesis on Cu through CO₂ and CO Hydrogenation**. ACS Catalysis, v.1, p. 365– 384, 2011.

IAQUANIELLO, G.; CENTI, G.; SALLADINI, A.; & PALO, E. **Waste as a Source of Carbon for Methanol Production**. Methanol, p. 95–111, 2018.

IEA. **CCUS in Clean Energy Transitions**. Disponível em: <<https://www.iea.org/reports/ccus-in-clean-energy-transitions>>. Acesso em: 14 mar. 2021.

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

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

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

KAR S.; GOEPPERT A.; KOTHANDARAMAN J.; PRAKASH G. K. S. **Advances in catalytic homogeneous hydrogenation of carbon dioxide to methanol**, v. 23, p. 212-218, 2018.

KAR S.; GOEPPERT A.; KOTHANDARAMAN J.; PRAKASH G. K. S. **Manganese-Catalyzed Sequential Hydrogenation of CO₂ to Methanol via Formamide**, ACS Catalysis, v. 7, p. 6347–6351, 2017.

KAR S.; GOEPPERT A.; SEN, GOEPPERT A.; PRAKASH G. K. S. **Integrative CO₂ Capture and Hydrogenation to Methanol with Reusable Catalyst and Amine: Toward a Carbon Neutral Methanol Economy**, Journal of the American Chemical Society, v. 140, p. 1580–1583, 2018.

KAR, S.; GOEPPERT, A.; EVERETT, M.; WASS, D. F. **Highly productive CO₂ hydrogenation to methanol - a tandem catalytic approach via amide intermediates**. Chemical Communications journal, v. 53, p. 9502–9504, 2017.

KAR, S.; SEN, R.; GOEPPERT, A.; PRAKASH, G. K. S. **Integrative CO₂ Capture and Hydrogenation to Methanol with Reusable Catalyst and Amine: Toward a Carbon Neutral Methanol Economy** Journal of the American Chemical Society, v. 140, p. 1580–1583, 2018.

KOTHANDARAMAN, J.; GOEPPERT, A.; CZAUN, M.; OLAH, G. A.; Prakash, G. K. S. **Conversion of CO₂ from Air into Methanol Using a Polyamine and a**

Homogeneous Ruthenium Catalyst. *Journal of the American Chemical Society*, v. 138, p. 778–781, 2016.

LANE, E. M.; ZHANG, Y.; HAZARI, N. & BERNSKOETTER, W. H. **Sequential Hydrogenation of CO₂ to Methanol Using a Pincer Iron Catalyst.** *Organometallics*, v. 38, p. 3084–3091, 2019.

LI, S.; WANG, Y.; YANG, B.; GUO, L. A. **Highly Active and Selective Mesostructured Cu/AlCeO Catalyst for CO₂ Hydrogenation to Methanol.** *Applied Catalysis A*, 571, p. 51–60, 2019.

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

WANG, L.; YI, Y.; GUO, H. & TU, X. **Atmospheric pressure and room temperature synthesis of methanol through plasma-catalytic hydrogenation of CO₂.** *ACS Catalysis*, v. 8, p. 90–100, 2017.

WANG, Y.; KATTEL, S.; GAO, W.; LI, K.; LIU, P.; CHEN, J. G.; Wang, H. **Exploring the Ternary Interactions in Cu-ZnO-ZrO₂ Catalysts for Efficient CO₂ Hydrogenation to Methanol.** *Nat. Commun*, v.10, p. 1166, 2019.

WESSELBAUM, S.; MOHA, V.; MEURESCH, M.; BROSINSKI, S.; THENERT, K. M.; KOTHE, J.; Leitner, W. **Hydrogenation of carbon dioxide to methanol using a homogeneous ruthenium–Triphos catalyst: from mechanistic investigations to multiphase catalysis.** *Chemical Science*, v.6(1), p. 693–704, 2015.

WESSELBAUM, S.; STEIN, T. V.; KLANKERMAYER, J.; & LEITNER, W. **Hydrogenation of Carbon Dioxide to Methanol by Using a Homogeneous Ruthenium-Phosphine Catalyst.** *Angewandte Chemie International Edition*, v. 51(30), p. 7499–7502, 2012.

YANG, Y.; MIMS, C. A.; MEI, D. H.; PEDEN, C. H. F.; CAMPBELL, C.T. **Mechanistic Studies of Methanol Synthesis over Cu from CO/CO₂/H₂/H₂O Mixtures: the Source of C in Methanol and the Role of Water.** *Journal of Catalysis*, v. 298, p.10–17, 2013.