Francielle Candian Firmino Marcos

**Estudo de catalisadores metálicos suportados em argilas naturais
pilarizadas para a produção de metanol e dimetil éter a partir das
reações de hidrogenação do CO e CO₂**

Tese apresentada ao Instituto de Química
de São Carlos da Universidade de São
Paulo como parte dos requisitos para a
obtenção do título de Doutor em Ciências.

Área de concentração: Físico-Química

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Elisabete M. Assaf

São Carlos-SP
2016

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Assinatura: *Francielle C. F. Marcos*
Data: *24 de agosto, 2016*

Ficha Catalográfica elaborada pela Seção de Referência e Atendimento ao Usuário do SBI/IQSC

Marcos, Francielle Candian Firmino

Estudo de catalisadores metálicos suportados em argilas naturais
pilarizadas para a produção de metanol e dimetil éter a partir das reações de
hidrogenação do CO e CO₂. / Francielle Candian Firmino Marcos. — São
Carlos, 2016.
120 f.

Tese (Doutorado em Físico-Química) — Instituto de Química de São Carlos /
Universidade de São Paulo, 2016.
Edição revisada

Orientadora: Profa. Dra. Elisabete Moreira Assaf

1. Catálise. 2. Argila. 3. Metanol. 4. Dimetil éter. I. Título.

*Referências Bibliográficas
conferidas pelo SBI/IQSC*

**Dedico este trabalho a minha família: meus grandes amigos,
companheiros incondicionais em todos os momentos.**

AGRADECIMENTOS

Ao Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo pela infraestrutura oferecida para realização do trabalho.

À FAPESP, pela concessão da bolsa de Doutorado - Processo nº 2012/17957-3.

A Deus por estar sempre ao meu lado, protegendo-me e abençoando com novas oportunidades de aprendizado pessoal e profissional.

Aos meus pais e aos meus irmãos. Obrigada pelo exemplo de amor, dignidade e determinação.

Aos meus familiares: família Candian, gigante no tamanho e no exemplo de amor. Em especial, aos meus avôs e meus tios queridos.

À Prof.^a Dr.^a. Elisabete Moreira Assaf, pela orientação, ensinamento, incentivo e grande amizade desde 2010.

Aos amigos de laboratório que transformaram o ambiente de trabalho em uma segunda casa. Amigos com os quais pude aprender e compartilhar experiências: Ana, Lê, Kariny, Gabi, Fred, Fernando, Débora, Thaisa, Vivian, Gui, Camila, Paulo e Cordeiro. Em especial, a Dr.^a Alessandra, pelas contribuições para a realização deste trabalho e pela grande amizade.

Ao professor Fergus Gessner, pela concessão da argila Volclay

Ao professor Valmor Mastelaro (IFSQ) e ao Vitor pelas análises de XPS.

Aos funcionários do LNLS-Campinas, em especial aos grupos XPD e XAFS, pelas análises de raios X e XANES realizadas.

Aos técnicos da CAQI-USP: Márcio, Paulo, Aldimar e Marcelo pelas análises obtidas e pela amizade.

À equipe da Pós-Graduação: Andréia Cristina, Maria Silvia, Gustavo e Dani pela prestatividade e gentileza com que tratam todos os pós-graduandos.

Aos amigos: Jussara, Ana, Toni, Mohana, Nádia, Jean, Yvan, Alysson, Paulete, Dani, Zelinha, Felipe, Leandro, Virginia, Carsten e tantas pessoas especiais que torceram e compreenderam os eventuais momentos de ausência para que eu pudesse realizar este trabalho.

A todos, muito obrigada!

“A sabedoria dos homens é proporcional não à sua experiência, mas à sua capacidade de adquirir experiência”.

George Bernard Shaw

RESUMO

O gás de síntese (Syngas), proveniente do biogás gerado no tratamento anaeróbio de águas residuárias e o CO₂ (presente no biogás) surgem como fontes promissoras para a obtenção de produtos de valor agregado nomeados C₂-C₄, tais como eteno, propileno, butano, metanol e dimetil éter (DME). Neste trabalho, catalisadores de Cu suportados em argila pilarizada foram estudados visando à produção de compostos C₂-C₄ a partir da hidrogenação do CO e CO₂. Da mesma forma, buscou-se otimizar estes catalisadores, tanto para o processo de Fischer-Tropsch quanto para a síntese direta do DME. Primeiramente, foi avaliado o efeito dos agentes pilarizantes Al e Nb para a conversão do metanol em produtos C₂-C₄. Após a seleção do agente pilarizante, avaliou-se o efeito do teor de cobre (5% e 10% em massa) no catalisador bifuncional de CuZn/V-Al PILC. Finalmente, foi realizada a adição de Ce, Nb, Fe e/ou Co (5% em massa) sobre o catalisador contendo 10% de Cu suportado na argila pilarizada V-Al PILC. As reações de conversão do metanol foram realizadas em temperaturas de 250 °C – 400 °C/2h, sob o fluxo de 1,1 mL.h⁻¹. As reações de hidrogenação (CO e CO₂) foram realizadas nas temperaturas de 250 °C e 300 °C/3h, P= 40 bar e razão de H₂/CO=2 e H₂/CO₂=3. Os catalisadores foram caracterizados por difração de raios X (DRX) *in situ* e *ex situ*, fisissorção de N₂, análise da composição química (EDX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), redução à temperatura programada (RTP-H₂), oxidação do cobre com N₂O (TPD-N₂O), adsorção de piridina gasosa como molécula modelo para a identificação dos sítios ácidos através do FTIR (FTIR-Py), dessorção de amônia a temperatura programada (DTP- NH₃), espectroscopia de absorção de raios X e espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS). O processo de pilarização somado à impregnação de Cu juntamente com Zn, Ce, Nb, Fe e/ou Co produziu catalisadores com diferentes propriedades estruturais e ácidas, as quais favoreceram as conversões do CO e CO₂ para produtos C₂-C₄. O catalisador bimetálico CuFe/V-Al PILC foi o mais ativo em ambas reações de hidrogenação (CO e CO₂) e o mais seletivo para a síntese de DME. Os estudos de caracterização mostraram que a baixa seletividade apresentada para a formação de DME está relacionada com a baixa densidade total de sítios ácidos e com a elevada velocidade espacial experimental.

ABSTRACT

Syngas, a gas mixture produced from biogas generated in the anaerobic treatment of wastewaters, and carbon dioxide (CO₂), a biogas constituent, are promising feedstocks for obtaining value-added chemicals known as C₂-C₄ products, which include ethylene, propylene, butane, methanol, and dimethyl ether (DME). In this work, Cu catalysts supported on pillared clay were studied aiming at producing C₂-C₄ compounds from hydrogenation of CO and CO₂. The studies were conducted toward optimizing the catalysts performance both for Fischer-Tropsch process and direct synthesis of DME. First, the effect of Al and Nb pillared agents on the conversion of methanol to C₂-C₄ products was evaluated. The pillared agent was selected and further used to evaluate the Cu content (5 to 10 wt.%) effect on the bifunctional CuZn/V Al-PILC catalyst. Finally, the addition of Ce, Nb, Fe and/or Co (5 wt.%) to the 10 wt.% Cu-containing catalyst supported on V-Al PILC pillared clay was studied. The methanol conversion was performed in the temperature range 250 – 400 °C for 2 h under flow of 1.1 mL h⁻¹. The CO and CO₂ hydrogenation reactions were carried out at 250 °C and 300 °C, respectively, for 3 h and P = 40 bar using ratios H₂/CO = 2 and H₂/CO₂ = 3. The catalysts were characterized by means of *in situ* and *ex situ* X-ray diffraction (XRD), N₂ physisorption, chemical composition analysis (EDX), scanning electron microscopy (SEM), temperature-programmed reduction (TPR-H₂), Cu oxidation with N₂O (TPD-N₂O) pyridine adsorption-FTIR spectroscopy (FTIR-Py), temperature-programmed NH₃ desorption (TPD-NH₃), and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The pillaring process along with impregnation of Cu with Zn, Ce, Nb, Fe and/or Co produced catalysts with different structural and acidity properties, which favored the conversion of CO and CO₂ into C₂-C₄ products. The bimetallic CuFe/V-Al-PILC catalyst presented the highest catalytic activity on the CO and CO₂ hydrogenation reactions, and best selectivity for DME synthesis. The low selectivity for obtaining DME was revealed to be most likely due to low total acid sites density of catalysts and high experimental spatial velocity.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Produtos obtidos a partir do gás de síntese-H ₂ /CO.....	18
Figura 2: Aplicações do metanol no cenário mundial.	19
Figura 3: Demanda mundial de metanol.	20
Figura 4: Principais produtos obtidos da hidrogenação do CO ₂	21
Figura 5: Mecanismo para a síntese do metanol a partir da hidrogenação do CO/CO ₂	23
Figura 6: Mecanismo de reação proposto para a formação de metanol através da hidrogenação do CO ₂ na presença de catalisadores de Cu/ZrO ₂	24
Figura 7: Metais que adsorvem o CO com dissociação e sem dissociação em temperatura ambiente.	30
Figura 8: Representação esquemática do mecanismo do carbeno.....	31
Figura 9: Representação esquemática do mecanismo do hidroxycarbeno.	32
Figura 10: Representação esquemática da formação de álcool e aldeído.....	33
Figura 11: Representação esquemática do mecanismo de inserção de CO.....	34
Figura 12: Representação esquemática do processo de pilarização com alumínio.....	36
Figura 13: Esquema da unidade catalítica para alta pressão.	49
Figura 14: Micrografias representativas das argilas: (A) V, (B) V-Al PILC e (C) V-Nb PILC.	52
Figura 15: Difrátogramas de raios X das argilas	53
Figura 16: (A) Isotermas de adsorção-dessorção de N ₂ e (B) Curvas de distribuição de tamanho de poros das argilas.	54
Figura 17: (A) Espectros de FTIR com piridina adsorvida e (B) Perfis de DTP-NH ₃ das argilas.....	56
Figura 18: Conversão do metanol (%) dos catalisadores.	57
Figura 19: Rendimento (%) da reação de desidratação do metanol através dos catalisadores: (A) V, (B) V-Nb PILC e (C) V-Al PILC.....	58
Figura 20: Difrátogramas de raios X dos catalisadores bifuncionais de CuZn/V-Al PILC.	61
Figura 21: Micrografias representativas com mapeamento do catalisador 5Cu5Zn/V-AlPILC.	63
Figura 22: Micrografias representativas com mapeamento do catalisador 10Cu5Zn/V-Al PILC.	64
Figura 23: Micrografias representativas com mapeamento da amostra 5Zn/V-Al PILC.....	65
Figura 24: Perfis de RTP-H ₂ dos catalisadores bifuncionais de CuZn/V-Al PILC e dos padrões.	66
Figura 25: Espectros de FTIR com piridina adsorvida dos catalisadores bifuncionais de CuZn/V-AlPILC e do suporte 5Zn/V-Al PILC.....	67
Figura 26: Perfis de DTP-NH ₃ dos catalisadores bifuncionais de CuZn/V-Al PILC e do suporte.	68
Figura 27: Espectros XANES próximos à borda K do Cu dos catalisadores de CuZn/V-Al PILCs e padrões: a) CuO padrão, b) amostra a temperatura ambiente, c) Cu ₂ O padrão, d) amostra sob atmosfera de H ₂ a 300 °C/1h e e) Cu ⁰ padrão.....	70
Figura 28: Teste catalítico da hidrogenação do CO dos catalisadores: (A) 5Zn/V-Al PILC, (B) 5Cu5Zn/V-Al PILC e (C) 10Cu5Zn/V-Al PILC.	71
Figura 29: Teste catalítico da hidrogenação do CO ₂ dos catalisadores: (A) Conversão versus temperatura, (B) 5Zn/VAl PILC, (C) 5Cu5Zn/V-Al PILC e (D) 10Cu5Zn/V-Al PILC.....	75

Figura 30: Difractogramas de raios X dos catalisadores bifuncionais de CuX/V-Al PILC: (A) na região de 2θ entre 10° a 80° (B) na região de 2θ entre 34° a 40° .	78
Figura 31: Espectros de FTIR com piridina adsorvida dos catalisadores bifuncionais de CuX/V-Al PILC.	80
Figura 32: Perfis de DTP-NH ₃ dos catalisadores bifuncionais de CuX/V-Al PILC.	81
Figura 33: A) Perfis de RTP-H ₂ dos catalisadores bifuncionais de CuX/V-Al PILC e do suporte V-Al PILC e B) Perfis de RTP-H ₂ do catalisador CuNb/V-Al PILC e da amostra 5%Nb/V-Al PILC na região entre 200°C e 400°C .	82
Figura 34: Difractogramas de raios X <i>in situ</i> dos catalisadores: A) CuCe/V-Al PILC, B) CuNb/V-Al PILC e C) Cu/V-Al PILC.	83
Figura 35: Espectros XANES próximos à borda K do Cu dos catalisadores de CuX/V-Al PILC e padrões: a) CuO padrão, b) amostra a temperatura ambiente, c) Cu ₂ O padrão, d) amostra sob atmosfera de H ₂ a $300^\circ\text{C}/1\text{h}$ e e) Cu ⁰ padrão.	85
Figura 36: Teste catalítico da hidrogenação do CO dos catalisadores: (A) Cu/V-Al PILC, (B) CuCe/V-Al PILC e (C) CuNb/V-Al PILC.	87
Figura 37: Teste catalítico da hidrogenação do CO ₂ dos catalisadores: (A) Conversão do CO ₂ versus temperatura, (B) Cu/V-Al PILC, (C) CuCe/V-Al PILC e (D) CuNb/V-Al PILC seletividade dos produtos obtidos.	89
Figura 38: (A) Difractogramas de raios X do catalisador CuFe/V-Al PILC e (B) Difractograma de raios x dos catalisadores CuFe/V-Al PILC e CuCo/V-Al PILC na região de 2θ entre 35° a 40° .	91
Figura 39: Difractogramas de raios X do catalisador CuCo/V-Al PILC.	92
Figura 40: (A) Isotermas de adsorção-dessorção de N ₂ e (B) Curvas de distribuição de tamanho de poros dos catalisadores bimetálicos de Cu-Fe e Cu-Co suportados em V-Al PILC.	93
Figura 41: Micrografias representativas com mapeamento do catalisador CuFe/V-Al PILC.	95
Figura 42: Micrografias representativas com mapeamento do catalisador CuCo/V-Al PILC.	96
Figura 43: Perfis de RTP-H ₂ dos catalisadores bimetálicos.	96
Figura 44: (A) Difractogramas de raios X do catalisador CuCo/V-Al PILC (a) antes e (b) após a redução com H ₂ a $300^\circ\text{C}/1\text{h}$ (B) Perfil de RTP-H ₂ do catalisador na região de $200 - 400^\circ\text{C}$.	97
Figura 45: (A) Difractogramas de raios X do catalisador CuFe/V-Al PILC (a) antes da redução (b) após a redução com H ₂ a $220^\circ\text{C}/1\text{h}$ e (c) após a redução com H ₂ a $280^\circ\text{C}/1\text{h}$ e (B) Perfil de RTP-H ₂ do catalisador na região de $200-400^\circ\text{C}$.	98
Figura 46: Espectros de FTIR com piridina adsorvida dos catalisadores: CuFe/V-AlPILC e CuCoV-AlPILC.	99
Figura 47: Espectros de XPS dos catalisadores (A) Cu/V-AlPILC, (B) CuCo/V-AlPILC e (C) CuFeV-AlPILC na região do cobre (2p).	100
Figura 48: Teste catalítico da hidrogenação do CO dos catalisadores bimetálicos: (A) CuCo/V-Al PILC e (B) CuFe/V-Al PILC.	102
Figura 49: Teste catalítico da hidrogenação do CO ₂ dos catalisadores bimetálicos: (B) CuCo/V-Al PILC, (B) CuFe/V-Al PILC e (C) Conversão do CO ₂ em função da temperatura.	104

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Reagentes utilizados nos experimentos.	39
Tabela 2: Nomenclatura dos catalisadores estudados	41
Tabela 3: Composição química da argila natural e das argilas pilarizadas	52
Tabela 4: Área superficial total ($S_{B.E.T}$), área de microporos (S_{t-plot}) e volume de microporos (V_{t-plot}) das argilas.....	55
Tabela 5: Análise quantitativa dos perfis de DTP-NH ₃ das argilas.....	56
Tabela 6: (%) Composição química média e desvio padrão; Área superficial total ($S_{B.E.T}$); Área de microporos (S_{t-plot}) e volume de microporos (V_{t-plot}) das amostras	62
Tabela 7: Área superficial metálica (ASM) e dispersão do cobre (D_{Cu}) das amostras de CuZn/V-Al PILC	62
Tabela 8: Análise quantitativa dos perfis de DTP-NH ₃ dos catalisadores bifuncionais CuZn/V-Al PILC	68
Tabela 9: Quantificação das espécies oxidas e metálicas dos catalisadores bifuncionais CuZn/V-AlPILC's na borda K-Cu sob atmosfera de H ₂ /1h a 300 °C	70
Tabela 10: (%) Conversão do CO (X) e seletividade dos produtos obtidos durante a hidrogenação do CO em função da massa do catalisador 10Cu5Zn/V-AlPILC em diferentes temperaturas.	73
Tabela 11: Dados relativos a composição química, área superficial total ($S_{B.E.T}$); área de microporos (S_{t-plot}) e volume de microporos (V_{t-plot}) dos catalisadores CuX/V-Al PILC	79
Tabela 12: Área superficial metálica (ASM) e dispersão do cobre (DC_u) dos catalisadores CuX/V-Al PILC.....	79
Tabela 13: Análise quantitativa dos perfis de DTP-NH ₃ dos catalisadores bifuncionais CuX/V-Al PILC.....	81
Tabela 14: Quantificação das espécies de Cu presente nos catalisadores bifuncionais CuX/V-AlPILC na borda K-Cu sob atmosfera de H ₂ /1h a 300 °C	85
Tabela 15: Área superficial total ($S_{B.E.T}$), Área de microporos (S_{t-plot}) e volume de microporos (V_{t-plot}) dos catalisadores bimetálicos.....	92
Tabela 16: Área superficial metálica (ASM) e dispersão do cobre (D_{Cu}) das amostras de CuCo/V-Al PILC e CuFe/V-Al PILC.....	94

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	14
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
2.1	Gás de síntese	17
2.2	Síntese de metanol (MeOH)	18
2.3	Síntese de dimetil éter (DME)	24
2.4	Síntese de Fischer-Tropsch (FT)	29
2.5	Argilas	35
3	OBJETIVOS	38
3.1	Objetivo geral	38
3.2	Objetivos específicos parciais	38
4	METODOLOGIA EXPERIMENTAL.....	39
4.1	Reagentes utilizados.....	39
4.2	Síntese dos materiais.....	39
4.2.1	Processo de pilarização com Al e Nb.....	40
4.2.2	Impregnação de CuX (X= Zn, Nb, Ce, Fe e Co) na argila V-Al PILC.....	40
4.3	Caracterização dos catalisadores	41
4.3.1	Difração de raios X – método pó.....	41
4.3.2	Microscopia eletrônica de varredura com detector de energia dispersiva de raios X (MEV-EDX).....	42
4.3.3	Redução à temperatura programada (RTP-H ₂).....	42
4.3.4	Fisissorção de Nitrogênio.....	42
4.3.5	Dessorção de amônia à temperatura programada (DTP-NH ₃)	43
4.3.6	Identificação dos sítios ácidos via da adsorção de piridina (FTIR-Py).....	43
4.3.7	Medida da dispersão e área metálica-oxidação do cobre com N ₂ O (TPD-N ₂ O)	44
4.3.8	Difração de raios X <i>in situ</i> (DRX <i>in situ</i>).....	45
4.3.9	Espectroscopia de absorção de raios X <i>in situ</i> (XAS)	46
4.3.10	Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS)	46
4.4	Testes catalíticos	47
4.4.1	Desidratação do metanol	47
4.4.2	Hidrogenação do CO e CO ₂	48
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	50
5.1	Argilas pilarizadas para a conversão do metanol em produtos C ₂ -C ₄	51
5.1.1	Considerações iniciais	51
5.1.2	Objetivo	51
5.1.3	Resultados e Discussão	51
5.1.4	Conclusão Parcial.....	59

5.2	Catalisadores de CuZn/V-AlPILC	60
5.2.1	Considerações iniciais	60
5.2.2	Objetivo	60
5.2.3	Resultados e Discussão	60
5.2.4	Conclusão parcial	76
5.3	Catalisadores Cu-X/V-Al PILC (X=Ce ou Nb)	77
5.3.1	Considerações iniciais	77
5.3.2	Objetivo	77
5.3.3	Resultados e Discussão	77
5.3.4	Conclusão parcial	89
5.4	Catalisadores bimetálicos de Cu-Fe/V-Al PILC e Cu-Co/V-Al PILC	90
5.4.1	Considerações iniciais	90
5.4.2	Objetivo	90
5.4.3	Resultados e Discussão	90
5.4.4	Conclusão parcial	104
6	CONCLUSÃO FINAL	105
7	REFERÊNCIAS	106

1 INTRODUÇÃO

O grande desenvolvimento industrial e o crescimento da população mundial têm resultado em uma forte demanda por energia, a qual em grande parte é suprida pela utilização de combustíveis fósseis como petróleo, carvão e gás natural (GOLDEMBERG, 2009).

Embora a utilização de combustíveis fósseis atenda a crescente demanda energética, sua combustão leva a emissão de gases tóxicos na atmosfera, causando alterações climáticas como efeito estufa, chuvas ácidas e a destruição da camada de ozônio.

Diante dessa problemática, diversos países têm investido em tecnologias com o objetivo de reduzir a poluição e a substituição de combustíveis fósseis, incentivando assim a utilização de fontes renováveis alternativas para a produção de energia (LUCIA, 2014).

Em relação ao uso das fontes renováveis, elas apresentam grandes vantagens em relação aos combustíveis fósseis, incluindo neutralidade em termos de geração de poluição, disponibilidade e custos (SMETS *et al.*, 2014).

Nesta busca por fontes renováveis, a biomassa, definida como qualquer matéria orgânica composta de carbono, hidrogênio, oxigênio, nitrogênio, pequenas proporções de enxofre e espécies inorgânicas (YAMAN, 2004), apresenta grande potencial para a produção de energia, biocombustíveis e outros produtos químicos. Outra vantagem é o fato de provocar menor impacto ambiental, principalmente no que se refere à redução das emissões de gases nocivos ao meio ambiente (HUA *et al.*, 2014; VOLPE *et al.*, 2014).

A biomassa pode ser de origem vegetal ou animal, dentre a biomassa vegetal destacam-se os resíduos agrícolas, tais como: palha, bagaço de cana, casca de café, casca de arroz, entre outros. Segundo Balat e colaboradores (2009) apresentam um alto potencial para serem convertidos em energia. Outra possível fonte de biomassa é a matéria orgânica proveniente do tratamento anaeróbio de águas residuárias e de esgotos, processos responsáveis pela transformação deste material de descarte em matéria-prima para produção de energia e substâncias químicas de valor agregado.

O processo de tratamento anaeróbio de esgotos no Brasil encontra-se bastante desenvolvido, permitindo o tratamento de uma larga variedade de efluentes industriais e domésticos (ORTEGA *et al.*, 2000).

Durante o tratamento anaeróbio, há formação do biogás, um produto de interesse do ponto de vista energético. O biogás é composto principalmente de metano (60-65%) e dióxido de carbono (30-35%), dentre outros compostos em menor proporção. Esta composição pode variar, uma vez que depende do tipo, da concentração e da matéria orgânica a ser digerida, além da presença de ânions, como sulfatos e nitratos (NOYOLA; MORGAN-SAGASTUME; LÓPEZ-HERNÁNDEZ, 2006). Através da reação de reforma do metano (Equação 1) ou do acoplamento desta com a oxidação parcial do metano, (Equação 2), é possível gerar o gás de síntese, uma mistura de H₂ e CO.

O gás de síntese ou *syngas*, proveniente do biogás, pode ser utilizado na fabricação de metanol e nos processos de Fischer-Tropsch, produzindo hidrocarbonetos (olefinas e parafinas) e compostos oxigenados, tais como metanol e dimetil éter (DME) (RUCKENSTEIN; HUL, 1999).

Além do CO presente no gás de síntese, o CO₂ presente no biogás também pode ser convertido em produtos de interesse comercial através da reação de hidrogenação do CO₂ para metanol, dimetil éter e/ou hidrocarbonetos.

É de grande relevância ressaltar que o dióxido de carbono vem sendo acumulado na atmosfera devido ao uso excessivo de combustíveis fósseis, como por exemplo: carvão, petróleo e gás natural. Atualmente, o teor de CO₂ na atmosfera está perto do limite (400 ppm) e com expectativa de um aumento considerável nos próximos anos (GANESH, 2014; KOTHANDARAMAN *et al.*, 2016). Sendo assim, o CO₂ presente na atmosfera, um dos gases responsáveis pelo efeito estufa, pode ser uma nova fonte de matéria-prima, além de minimizar os problemas ambientais.

Neste caso, o carbono que seria liberado no meio ambiente está sendo sequestrado para posterior conversão a metanol e/ou DME.

O metanol é um importante solvente industrial, utilizado em larga escala na indústria de plásticos, na extração de diversos produtos e como solvente. Além disso, grande parte da síntese do metanol é voltada para a produção de formaldeído e energia, tais como: biodiesel, MTBE, mistura em gasolina e DME.

O dimetil éter proveniente de fontes renováveis apresenta-se como uma fonte alternativa de energia, e com grande potencial para substituir o diesel. O método de produção convencional de DME é através de uma reação de desidratação do metanol, usando catalisadores ácidos como zeólitas HZSM-5 e γ -Al₂O₃. O custo de produção de DME a partir do metanol é influenciado pelo preço e disponibilidade de metanol, que é uma matéria-prima cara. Porém, existe outro processo, que consiste na conversão direta do gás de síntese (hidrogenação do CO), processo chamado STD (*syngas to DME*) que apresenta vantagens econômicas e técnicas sobre a desidratação de metanol, ou seja, o custo de produção do DME através de um único passo será menor, correspondendo a cerca de dois terços do custo do processo via desidratação do metanol (CAI *et al.*, 2015; SEMELSBERGER; BORUP; GREENE, 2006; SUN *et al.*, 2003; WANG *et al.*, 2011; XIE *et al.*, 2015).

A partir das reações de hidrogenação do CO (gás de síntese) e do CO₂ pode-se obter tanto o metanol quanto o dimetil éter (CHEN *et al.*, 2012). A seletividade destas reações para o produto desejado é altamente dependente das condições do processo como: razão H₂/CO ou H₂/CO₂, pressão, temperatura e tipo de catalisador. Além do DME e do metanol, outros produtos podem ser formados, tais como: eteno, butano e propeno.

A produção de eteno, propeno e butano através de fontes renováveis também tem atraído muita atenção dos pesquisadores nos últimos anos, uma vez que estes produtos são de grande interesse da indústria química e a sua produção industrial é realizada através do refino do petróleo (SUN; YAMADA; SATO, 2015).

Para a síntese direta do DME e/ou hidrocarbonetos através das reações de hidrogenação do CO ou CO₂, deve-se utilizar catalisadores bifuncionais, ou seja, catalisadores que tenham dois tipos de sítios: um metálico, para que ocorra a reação de conversão do CO/CO₂ em metanol, e um ácido, para que ocorra a reação de desidratação do metanol formado para o produto desejado.

Sendo assim, o presente trabalho teve por objetivo o estudo de catalisadores bifuncionais com a fase metálica constituída pelo Cu com diferentes aditivos (Zn, Ce, Nb, Fe e Co) suportados em argila pilarizada, que contém os sítios ácidos, para a síntese direta do DME e/ou hidrocarbonetos a partir da hidrogenação do CO e ou CO₂. Também foi objeto de estudo aplicar as argilas, natural e pilarizada, na reação de desidratação do metanol a fim de avaliar a conversão e rendimento em DME.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Gás de síntese

Segundo a literatura, o gás de síntese foi descoberto por Fontana em 1780. O gás obtido é composto por uma mistura volumétrica de 50% H₂, 40% CO, 5% CO₂ e 5% N₂ (AL-SHALCHI, 2006). Ele pode ser produzido a partir do gás natural, carvão, petróleo, biomassa e até mesmo a partir de resíduos orgânicos, como o lodo de esgoto. O gás de síntese proveniente de matérias primas renováveis representa uma fonte potencialmente crescente de combustíveis limpos, assim como para a síntese de produtos químicos, sendo um combustível isento de poluentes atmosféricos, tais como óxidos de enxofre (SO_x) e óxidos de nitrogênio (NO_x) (WENDER, 1996).

O gás de síntese apresenta uma vasta aplicação, tanto na área industrial, quanto na área de pesquisa e desenvolvimento. Muitas tecnologias foram desenvolvidas para o aproveitamento de seu potencial como insumo petroquímico. Utilizando diferentes catalisadores, é possível sintetizar diversos produtos, tais como: metanol, amônia, etanol, gasolina, olefinas e entre outros. Além disso, a partir desses produtos também é possível gerar outros, por exemplo, a partir do metanol pode-se produzir DME, olefinas, gasolina, ácido acético, entre outros (SPATH; DAYTON, 2003). A Figura 1 apresenta as principais rotas químicas possíveis partindo-se do gás de síntese como insumo.

Figura 1: Produtos obtidos a partir do gás de síntese-H₂/CO.

Fonte: SPATH; DAYTON, 2003.

2.2 Síntese de metanol (MeOH)

O metanol é um importante produto químico industrial, utilizado em larga escala na indústria de plásticos, na extração de diversos produtos e como solvente. Ele também é útil nas sínteses orgânicas de diversos intermediários químicos, como formaldeído, cloreto de metila, ácido acético, metilaminas, metacrilatos de metila e entre outros. Além disso, ele é usado no processo de transesterificação de triglicerídeos para produzir biodiesel. A Figura 2 apresenta as principais aplicações do metanol no cenário mundial. Observa-se que grande parte da síntese do metanol é voltada para a produção de formaldeído e energia, tais como: biodiesel, aditivo para gasolina como o éter metil terc-butílico (MTBE), mistura em gasolina e dimetil éter ("IGP Energy", 2016).

Figura 2: Aplicações do metanol no cenário mundial.

Fonte: IGP ENERGY, 2016.

Diante destas diversas possibilidades, a utilização do metanol como matéria-prima tende a crescer. A demanda mundial de metanol foi de aproximadamente 40 milhões de toneladas em 2008. Prevê-se, para o ano de 2017, a continuidade de seu crescimento chegando a 80 milhões de toneladas, como mostrado na Figura 3. Esses números refletem o comportamento da demanda com relação às suas aplicações tradicionais em MTBE, formaldeído, ácido acético, combustíveis, DME e outros (IGP Energy, 2016).

Figura 3: Demanda mundial de metanol.

Fonte: IGP ENERGY, 2016.

Com o aumento da demanda, é necessário desenvolver rotas mais seletivas para a síntese do metanol, que sejam de baixo custo e que não causem danos ao meio ambiente.

Os primeiros estudos sobre a síntese de metanol foram realizados no século XIX e consistiam na passagem de uma mistura estequiométrica de gás de síntese (H_2 e CO) sobre pequenas partículas de zinco e óxido de zinco, produzindo uma mistura de compostos oxigenados, incluindo o metanol. Esse processo foi patenteado pela BASF em 1913. Porém a sua produção em escala industrial ocorreu somente em 1923 a partir de sistemas catalíticos em alta pressão (250 bar) utilizando catalisadores heterogêneos à base de óxido de zinco e óxido de cromo ($ZnO-Cr_2O_3$) (LIU *et al.*, 2003; MOTA *et al.*, 2014).

Atualmente, as plantas industriais para a produção de grande parte do metanol utilizado no mundo operam a uma pressão máxima de 100 bar, temperatura de 220 a 300 °C e utilizam catalisadores a base de cobre e zinco. Os catalisadores de Cu funcionam como centros ativos para ocorrer a síntese de metanol, enquanto que com Zn favorece uma maior seletividade e atua na dispersão e estabilização do CuO (HARTADI; WIDMANN; BEHM, 2014; JADHAV *et al.*, 2014; LIU *et al.*, 2003; MOTA *et al.*, 2014; STUDDT *et al.*, 2014).

Segundo a literatura, o CO₂ atua como intermediário da reação de conversão do gás de síntese para metanol sendo responsável por 2/3 de todo o metanol produzido a partir do gás de síntese. Durante o processo catalítico, ocorre a formação de H₂O através da reação do hidrogênio com o oxigênio adsorvido nos sítios metálicos ou provenientes da estrutura do catalisador. A água formada por meio da reação de deslocamento gás-água (*Shift*) leva à formação de CO₂ e H₂. Deste modo, o CO₂ assim formado é hidrogenado para metanol (GRABOW; MAVRIKAKIS, 2011; MOTA *et al.*, 2014).

A hidrogenação catalítica do CO₂ para a síntese de metanol e produtos de alto valor agregado é uma rota viável além de ser ambientalmente amigável se os reagentes forem provenientes de fontes renováveis (LI *et al.*, 2014; WANG *et al.*, 2011). O principal produto proveniente da hidrogenação do CO₂ é o metanol (Equação 3). Além disso, a reação é exotérmica, portanto, baixas temperaturas e altas pressões podem favorecer a sua produção, como indica os princípios da termodinâmica.

Porém, durante a hidrogenação do CO₂, outros produtos também podem ser formados (Figura 4), tais como CO, hidrocarbonetos e DME (WANG *et al.*, 2011). Os produtos formados são diretamente relacionados com o tipo de suporte e/ou aditivo presente no catalisador. Por exemplo, suportes com sítios ácidos de Lewis ou Brønsted podem favorecer a síntese do DME, através da reação de desidratação.

Figura 4: Principais produtos obtidos da hidrogenação do CO₂.

Fonte: WANG *et al.*, 2011. Copyright © 2011 Royal Society of Chemistry.

Deste modo, é necessário um catalisador ativo para a hidrogenação do CO/CO₂, mas também seletivo para metanol e DME de modo a evitar a formação de subprodutos indesejáveis.

Os catalisadores para hidrogenação do CO são os mesmos utilizados na hidrogenação do CO₂. Diversos estudos mostram que a síntese do metanol está diretamente relacionada com a área metálica dos catalisadores de Cu (BRIDGEWATER, A J; WAINWRIGHT, M.S; YOUNG, 1986; DENISE, B.; SNEEDEN, R.P.A.; BEGUIN, B.; CHERIFI, 1987).

Rasmussen e colaboradores também investigaram a influência do Cu⁰ através de modelos cinéticos durante a síntese do metanol e observaram que Cu(100) era o principal responsável (RASMUSSEN; HOLMBLAD; ASKGAARD, 1994).

Além da área metálica, a presença de Cu⁺ juntamente com o Cu⁰ na superfície do catalisador são importantes neste processo. Herman e colaboradores (HERMAN, R.G; Klier, K; SIMMONS, G.W; FINN, B. P AND BULKO, 1979) estudaram catalisadores de Cu/ZnO e investigaram, através das técnicas de XPS e MEV, a formação e a atividade da espécie Cu⁺ durante a reação. A formação da espécie (Cu⁺) ocorre através do contato entre o CO₂ reacional com o Cu⁰ e o oxigênio presente na superfície do catalisador. Os autores concluíram que a solução sólida Cu⁺/ZnO era o centro ativo para a síntese do metanol (HERMAN, R.G; Klier, K; SIMMONS, G.W; FINN, B. P AND BULKO, 1979). Em outros estudos, Liu e colaboradores (2003) observaram que a espécie Cu⁺, quando estabilizada, aumentava a atividade do catalisador. Gao e colaboradores (2009) propuseram que a atividade do catalisador à base de cobre é diretamente proporcional à presença de Cu⁰ e Cu⁺. Porém, ainda existem diversas controvérsias em relação ao sítio ativo na síntese do metanol. E diversos fatores podem afetar a atividade destes sítios, como o tamanho de partícula, dispersão, efeitos eletrônicos e sinérgicos. Estes fatores estão diretamente ligados com a natureza do suporte e/ou promotor (LIU *et al.*, 2003).

Além da natureza do sítio metálico e do suporte, diversas variáveis relativas às condições operacionais na reação de hidrogenação devem ser controladas para obtenção de maiores rendimentos para o produto desejado. As principais variáveis são: temperatura, pressão e velocidade espacial (LIU *et al.*, 2003).

Segundo a literatura, o rendimento para metanol aumenta para temperaturas acima de 220 °C e diminui em temperaturas acima de 300 °C (LIU *et al.*, 2003). Em relação à pressão, atualmente a síntese ocorre em altas pressões (50 a 100 bar - patente da BASF) e diversos estudos estão sendo desenvolvidos para diminuir a pressão de operação, devido ao custo operacional. Alguns estudos já foram relatados em pressões mais baixas (20 bar) (CHEN *et al.*, 1999; JINGFA *et al.*, 1996; KILO, 1997; LIU *et al.*, 2003), porém ainda não foi encontrada uma elevada seletividade para o metanol.

Outra variável importante é o controle da velocidade espacial. Geralmente, o aumento da velocidade espacial diminui a taxa de conversão dos reagentes, mas o rendimento para metanol é aumentado (LIU *et al.*, 2003).

Em relação ao mecanismo para a síntese do metanol, a Figura 5 apresenta os possíveis intermediários das hidrogenações do CO/CO₂ para a síntese do metanol sobre catalisadores de cobre. O lado esquerdo do diagrama apresenta os principais passos para a hidrogenação do CO₂ via formiato e do lado direito, a hidrogenação CO via formilo. Uma terceira opção para a síntese do metanol ocorre através da reação shift/reversa, como mostrado na Figura 5 nos passos A e B via carboxila (YANG *et al.*, 2013).

Figura 5: Mecanismo para a síntese do metanol a partir da hidrogenação do CO/CO₂.

Fonte: YANG *et al.*, 2013. Copyright © 2013 Elsevier.

Esse mesmo mecanismo de hidrogenação do CO_2 , onde o principal intermediário é o formiato (HCOO^*) foi também proposto por Arena et al, 2008 e Wang et al., 2011 para o catalisador de Cu/ZrO_2 (Figura 6). Segundo os autores, o CO_2 é adsorvido sobre a superfície do ZrO_2 formando espécies de bicarbonatos, que posteriormente são hidrogenadas formando o intermediário formiato e através do “spillover” do hidrogênio adsorvido no Cu pode ser formado o metanol (ARENA et al., 2008; WANG et al., 2011).

Figura 6: Mecanismo de reação proposto para a formação de metanol através da hidrogenação do CO_2 na presença de catalisadores de Cu/ZrO_2 .

Fonte: ARENA et al., 2008. Copyright © 2008 Elsevier.

2.3 Síntese de dimetil éter (DME)

O DME tem atraído a atenção mundial em função do seu potencial como uma alternativa ao diesel. Os motores a diesel podem queimar DME com algumas modificações, alcançando mais baixas emissões de particulados, NO_x e ausência de enxofre (CAI et al., 2015; SEMELSBERGER; BORUP; GREENE, 2006; SUN et al., 2003; WANG et al., 2011; XIE et al., 2015). Por seus benefícios em relação à poluição ambiental, tem sido chamado de “combustível do século XXI”. Usualmente, ele é obtido a partir do processo de desidratação do metanol. O DME também pode ser obtido a partir do gás natural, via gás de síntese, o que propicia custos de produção independentes das oscilações do preço do petróleo, além de possuir grande disponibilidade da matéria-prima (TAKEGUCHI et al., 2000; XIE et al., 2015).

A produção do DME pode ocorrer através de duas rotas (TAKEGUCHI *et al.*, 2000; XIE *et al.*, 2015). A primeira (I) consiste em duas etapas: emprega-se a síntese tradicional do metanol na presença de catalisadores metálicos de Cu-ZnO seguida da desidratação do metanol sobre um catalisador com sítios ácidos. Na segunda (II), propõe-se a síntese direta (one-step DME synthesis ou *Syngas* to DME – STD), ou seja, a formação e a desidratação do metanol em um único reator, utilizando-se um catalisador bifuncional. Esta última rota tem recebido maior atenção devido ao menor custo no processo industrial (GARCÍA-TRENCO; MARTÍNEZ, 2012; HAYER *et al.*, 2011; LI *et al.*, 2010).

Os catalisadores ácidos comumente usados na desidratação do metanol são zeólitas (principalmente, a HZSM-5) e γ -alumina. As zeólitas possuem como vantagem a alta conversão do metanol quando comparada com a γ -alumina. Ambos os catalisadores possuem acidez considerável, mas com diferentes comportamentos. A zeólita apresenta uma elevada acidez devido à presença dos sítios ácidos de Brønsted e Lewis, enquanto a alumina tem somente sítios de Lewis e com menor força quando comparados a essa classe de aluminossilicatos. Porém, a elevada acidez da zeólita não é vantajosa nessa reação, pois ocasiona baixa seletividade para o DME, gerando assim subprodutos, tais como hidrocarbonetos. Além disso, pode ocorrer a desativação do catalisador através da formação de coque. Fatos esses que ocorrem em menor escala na reação com alumina (FU *et al.*, 2005; XU *et al.*, 1997). Por essas razões, a γ -Al₂O₃ é mais utilizada industrialmente para síntese de DME a partir de metanol (ROSTAMI *et al.*, 2014, 2016).

Considerando a síntese direta de DME através da hidrogenação do CO, há ocorrência simultânea de diversas etapas: a formação de metanol (Equação 4), a formação de DME pela desidratação do metanol (Equação 5) e a remoção da água formada pela desidratação de metanol pela reação de deslocamento gás-água (Equação 6), sendo a soma destas etapas representada pela reação global (Equação 7) (CHEN *et al.*, 2012).

E a síntese direta do DME através da hidrogenação do CO_2 envolve a formação do metanol (Equação 8), formação do DME através da desidratação do metanol (Equação 5) e ainda pode ocorrer a reação de deslocamento gás-água (Equação 6), sendo a soma das etapas representada pela reação global (Equação 9) (BONURA *et al.*, 2014; PONTZEN *et al.*, 2011).

Os catalisadores Cu/ZnO suportados em Al_2O_3 e/ou zeólitas são os catalisadores bifuncionais mais utilizados para a conversão direta do gás de síntese em DME/hidrocarbonetos, sendo os sítios ácidos provenientes da Al_2O_3 ou zeólitas, e os sítios metálicos procedentes do Cu, onde a principal função do ZnO é melhorar a dispersão metálica e estabilizar os sítios ativos de Cu^0 (WANG *et al.*, 2010).

Sun e colaboradores (2003) estudaram sistemas catalíticos bifuncionais Cu–ZnO–ZrO₂/HZSM-5. Os autores observaram através das técnicas de DRX e XPS que a adição de Zr gerou uma estabilização das espécies Cu^+ , o que foi fundamental para uma alta seletividade a DME e conversão do CO (SUN *et al.*, 2003).

Liu e colaboradores (2001) estudaram catalisadores de Cu/CeO₂ e observaram por XPS a formação de espécies Cu^+ nos catalisadores. A interação do Ce com o Cu favoreceu efeitos de transferência eletrônica entre o CeO₂ e partículas de Cu, levando a formação de espécies Cu^+ ($\text{Ce}^{4+} + \text{Cu}^0 \rightleftharpoons \text{Ce}^{3+} + \text{Cu}^+$).

Os catalisadores baseados em ferro e cobalto são extensivamente estudados na síntese de Fischer-Tropsch para produção de olefinas e álcoois de cadeia grande. Sendo assim, o sinergismo entre Cu-Co e Cu-Fe pode favorecer a conversão do gás de síntese para metanol/DME.

Além disso, os catalisadores contendo cobalto podem ser ativos, tanto na reação WGS (Equação 6) e oxidação de CO para CO₂ o que pode favorecer a reação hidrogenação do gás de síntese em metanol/DME.

A presença do ferro em catalisadores de cobre pode favorecer a atividade catalítica da reação de hidrogenação e a estabilidade térmica das partículas de cobre em reações de elevadas temperaturas. Além disso, a presença do ferro favorece a dispersão do cobre, resultando assim em elevadas áreas superficiais. Segundo Wang e colaboradores (2011), o catalisador Cu-Fe apresentou melhor atividade catalítica quando comparado com o catalisador de Cu sem ferro devido a elevada área superficial. Além disso, os autores concluíram que a sinterização do cobre pode ser evitada através de pequenas partículas de ferro presente no catalisador, essas partículas atuam como promotores estruturais para evitar a sinterização do cobre em elevadas temperaturas (CHEN; CHENG; LIN, 2004; WANG *et al.*, 2011).

Śliwa e colaboradores (2014) estudaram catalisadores híbridos de Cu-ZnO suportados em montmorilonita (K10) e montmorilonitas modificadas com H₃PW₁₂O₄₀.23,5H₂O (TPA) através de dois métodos diferentes de adição do Cu-ZnO, co-precipitação e decomposição de citratos. A modificação da argila com TPA proporcionou melhorias na acidez, o que favoreceu uma melhor seletividade para o DME em ambos os casos (ŚLIWA *et al.*, 2014).

O pentóxido de nióbio (Nb₂O₅) é bastante empregado em reações que necessitam de um catalisador sólido ácido devido a presença de sítios ácidos de Lewis e de Brønsted. Sua utilização pode ser feita de várias formas, tais como: promotor, fase ativa e suporte catalítico. Além disso, ele também apresenta propriedade redox, as quais podem ser importantes em reações catalíticas (SUN *et al.*, 2007)

SILVA e colaboradores (2016) estudaram catalisadores de Cu-Zn suportado em Nb₂O₅ preparados pelos métodos de impregnação e co-precipitação voltados para a hidrogenação do CO₂ em DME. Os autores observaram que a 50 bar e 270 °C os catalisadores mostraram seletividade para a síntese DME.

Diante deste cenário, a conversão direta do gás de síntese a DME/ hidrocarbonetos requer catalisadores bifuncionais que atuem em uma única etapa, onde a presença de aditivos como Ce, Nb, Fe ou Co podem favorecer a conversão e a seletividade para o produto desejado.

De acordo com a literatura, existem dois mecanismos propostos para a formação do DME a partir do metanol (JAMSHIDI, LCLA; BARBOSA, CMBM; NASCIMENTO, 2013). Segundo Bandeira *et al.*, 1991, as moléculas de metanol são adsorvidas em dois diferentes sítios: sítios ácidos de Lewis e sítios básicos de Brønsted. Inicialmente, ocorre a adsorção do H₂ formando a espécie H⁺ na superfície do catalisador, conforme a Equação 10.

Simultaneamente, as moléculas de metanol são adsorvidas nos sítios básicos conforme a Equação 11.

As espécies adsorvidas na superfície do catalisador produzem o DME e H₂O através da reação de condensação, conforme a Equação 12 (BANDIERA; NACCACHE, 1991).

Segundo KubelKová *et al.*, 1990, uma molécula de metanol é adsorvida sobre a superfície do catalisador em um sítio ácido H⁺. Após a desidratação do metanol, o grupo metóxi permanece na superfície reagindo, posteriormente, com outra molécula de metanol (KUBELKOVÁ, L; NOVÁKOVÁ, J AND NEDOMOVÁ, 1990), conforme as Equações 13-14:

Além do DME, também pode ocorrer a formação de subprodutos, tais como hidrocarbonetos através de reações paralelas. A formação dos hidrocarbonetos a partir do metanol/DME pode ser resumida de acordo com a Equação (15).

(Equação 15)

O metanol é primeiramente desidratado a dimetil éter (DME). E então, a mistura, em equilíbrio, formada pelo metanol, DME e H_2O é convertida a olefinas leves. Estas olefinas leves reagem para formar alcanos, aromáticos e olefinas pesadas por transferência de hidrogênio, alquilação e policondensação (LI *et al.*, 2011).

A síntese de hidrocarbonetos a partir do metanol é conhecida como MTH (*methanol to hydrocarbon*) e foi estudada por Dahl e Koboe, 1996. Nessa síntese, a reação é processada através de repetidas metilações e desalquilações de compostos carbonáceos. A formação inicial de C-C é uma das principais etapas para a síntese dos hidrocarbonetos com cadeia maior que C_2 (MAIHOM *et al.*, 2009).

Diante deste cenário, a síntese direta do DME e dos produtos de alto valor agregado acontecem na presença de catalisadores bifuncionais, sendo o catalisador ativo tanto para a hidrogenação CO/CO_2 a metanol quanto para a reação de desidratação do metanol para o produto desejado em uma única etapa.

2.4 Síntese de Fischer-Tropsch (FT)

O processo de Fischer-Tropsch (FT) ou síntese de Fischer-Tropsch (SFT) foi desenvolvido na Alemanha em 1920 por Franz Fischer e Hans Tropsch. Esse foi o primeiro processo usado em grande escala para conversão de gás de síntese em combustíveis líquidos. As duas principais reações envolvidas na hidrogenação do CO para a produção de combustíveis líquidos são: SFT e a síntese do metanol. As duas reações diferem na forma como o CO é adsorvido na superfície do catalisador. Na SFT, o CO é adsorvido com dissociação enquanto que, na síntese do metanol, o CO é adsorvido sem a ruptura da ligação C-O.

De acordo com a Figura 7, sobre os metais que estão localizados a esquerda da linha pontilhada (Cr, Mo e etc) a adsorção do CO ocorre de forma dissociativa (BRODÉN *et al.*, 1976), mas, com o aumento da temperatura (200 – 300 °C) esta linha é deslocada para a direita, ficando entre os metais Ni–Cu, Rh–Pd e Os–Ir. Diversos estudos na literatura indicam que os metais a esquerda da linha pontilhada catalisam a SFT enquanto que, aqueles à direita catalisam a síntese do metanol. Em

temperaturas maiores do que 300 °C, a linha é deslocada ainda mais para a direita, e nestas condições, o CO é somente quimissorvido com dissociação sobre cobre e paládio (KELLNER, 1981).

Figura 7: Metais que adsorvem o CO com dissociação e sem dissociação em temperatura ambiente.

Fonte: DA SILVA, 2004; BRODÉN *et al.*, 1976. Copyright © 1976 Elsevier.

A síntese de Fischer-Tropsch converte CO e H₂ em diversos produtos, majoritariamente olefinas e parafinas, mas também uma variedade de compostos minoritários, incluindo uma gama de compostos oxigenados (DAVIS, 2001). Dentre os compostos oxigenados formados, os mais abundantes são os álcoois primários (WENDER, 1996). Durante a SFT, ocorre um grande número de reações, as principais são mostradas, de forma genérica, nas Equações 6 e 16 a 20.

Alguns mecanismos foram propostos na literatura para explicar os compostos formados durante a SFT (CIOBICA *et al.*, 2002) e entre eles encontram-se:

- mecanismo do carbeno;
- mecanismo do hidroxicarbeno;
- mecanismo da inserção de CO.

O mecanismo do carbeno ($\text{H}_2\text{C:}$) está representado através da Figura 8. A formação de olefina e ou parafina ocorre da seguinte forma: primeiramente, acontece a dissociação do CO e a adsorção do H_2 sobre as partículas metálicas suportadas, formando o intermediário C_1 (carbono superficial livre de oxigênio). Em seguida, o carbono reage com o hidrogênio adsorvido, gerando os intermediários CH, CH_2 e/ou CH_3 através da hidrogenação dos átomos de carbono. Estes intermediários formados podem se ligar e formar hidrocarbonetos de cadeias maiores. O crescimento da cadeia ocorre através da inserção de uma espécie CH_x em uma espécie C_xH_y , que está adsorvida na partícula metálica. A terminação da cadeia pode proceder de várias formas:

(a) desidrogenação de uma cadeia para formar olefinas;

(b) hidrogenação de um intermediário C_xH_y para formar parafinas;

(c) crescimento desproporcional de um intermediário C_xH_y para formar outras parafinas ou olefinas. Neste mecanismo, o metileno (CH_2 adsorvido) é a espécie intermediária chave (CIOBICA *et al.*, 2002). Em relação ao oxigênio, ele pode ser gerado pela dissociação do CO decorrente de sua quimisorção, podendo reagir com o hidrogênio adsorvido e gerar assim uma hidroxila na superfície. Além disso, ele pode reagir com o CO e formar CO_2 ou reagir com o H_2 adsorvido e formar água.

Figura 8: Representação esquemática do mecanismo do carbeno.

Fonte: LIU; HU, 2002. Copyright © 2002 ACS Publications.

No mecanismo do hidroxicarbeno, primeiramente ocorre à formação dos intermediários hidroxicarbenos (CHOH) a partir da hidrogenação parcial do CO adsorvido. Acredita-se que dois CO adsorvidos, reajam com hidrogênio, formando dois hidroxicarbenos intermediários e reativos. Em seguida, ocorre uma reação de condensação das duas espécies hidroxicarbeno (CHOH), com eliminação de água, gerando assim intermediários RCHOH. O crescimento da cadeia do hidrocarboneto ocorre a partir da adição do hidrogênio aos intermediários RCHOH adsorvidos e subsequente eliminação da água (Figura 9). Neste mecanismo, as espécies hidroxicarbeno são as intermediárias chaves (DAVIS, 2001).

Figura 9: Representação esquemática do mecanismo do hidroxicarbeno.

Fonte: CARVALHO, 2014; DAVIS, 2001. Copyright © 2001 Elsevier.

A formação dos hidrocarbonetos (parafínicos e olefínicos) ocorre pela eliminação do grupo OH, assistida pelo hidrogênio (Figura 9). Já a formação de álcoois ocorre através da hidrogenação da espécie intermediária RCHOH e a de aldeídos pela dessorção do intermediário RCHOH conforme apresentado na Figura 10. A base deste mecanismo está na ocorrência de uma co-alimentação de álcoois durante a reação de Fischer-Tropsch e estes álcoois participam no crescimento da cadeia (CIOBICA *et al.*, 2002).

Figura 10: Representação esquemática da formação de álcool e aldeído.

Fonte: CARVALHO, 2014; CIOBICA *et al.*, 2002. Copyright © 2002 Elsevier.

No mecanismo da inserção de CO (Figura 11), a cadeia cresce com a inserção de um composto intermediário carbonil, adsorvido na ligação metal-alquila. Para que a reação de acoplamento de C-C possa ocorrer primeiramente as espécies resultantes são hidrogenadas a uma cadeia alquila, o oxigênio terminal (remanescente da molécula do CO) é então removido pela hidrogenação da superfície do intermediário C_xH_yO , com consecutiva dessorção de água. Alguns resultados indicam que o CO é reduzido, inicialmente, a carbono elementar e, posteriormente, convertido nos intermediários CH e CH_2 . Modelos experimentais também mostraram que o CH_2 intermediário pode ser formado facilmente, e, em seguida, reagir, formando hidrocarbonetos de cadeias mais longas. Neste mecanismo o grupo carbonil é a espécie intermediária chave (PICHLER; SCHULZ, 1970).

Figura 11: Representação esquemática do mecanismo de inserção de CO.

Fonte: CARVALHO, 2014; PICHLER; SCHULZ, 1970. Copyright © 1970 Willey.

A SFT ocorre em pressões de 0,1 a 4 MPa com temperatura limite de aproximadamente 425 °C. A conversão em uma dada temperatura pode aumentar rapidamente como o aumento da pressão. Os limites de pressão e temperatura são determinados por mudanças na seletividade e na velocidade de deterioração do catalisador (WENDER, 1996). O metano é o produto preferencial em todas as condições de SFT. Em temperaturas baixas, há uma tendência à formação de olefinas com maior número de carbonos. Já acima de 425 °C e a 0,1 MPa, a formação de olefinas mais leves é favorecida. Além disso, a conversão de equilíbrio do gás de síntese aumenta com o aumento da pressão.

A cinética característica da SFT é um crescimento gradual da cadeia, de modo semelhante a uma polimerização de grupos $-\text{CH}_2-$ sobre a superfície do catalisador. Isto é válido independentemente dos produtos que são formados, parafinas, olefinas ou álcoois (ADESINA, 1996).

Os principais processos industriais que utilizam a síntese de Fischer-Tropsch são: SASOL, Mossgas e Shell. O processo SASOL converte carvão mineral em combustíveis líquidos e produtos químicos. O Mossgas produz combustíveis líquidos a partir de uma reserva de gás natural “offshore”. E, o processo Shell converte o gás natural e o carvão em combustíveis líquidos (ADESINA, 1996).

2.5 Argilas

A argila pode ser definida como uma rocha finamente dividida, constituída essencialmente por argilominerais, podendo também conter outros minerais (calcita, dolomita, gipsita, quartzo, pirita), mas também contém matéria orgânica e impurezas em quantidades menores. Sua utilização como suporte catalítico é interessante devido à sua grande abundância, baixo custo, fácil regeneração, capacidade de troca iônica, inchamento (“*swelling*”) interlamelar e propriedades ácidas. Entretanto, sua instabilidade estrutural em elevadas temperaturas limita sua utilização em diversos processos catalíticos (TEIXEIRA-NETO; TEIXEIRA-NETO, 2009). Porém, essa limitação pode ser minimizada através do processo de pilarização das argilas.

Em 1955, Barrer e MacLeod sintetizaram a primeira argila pilarizada, criando assim uma nova classe de materiais porosos que poderiam ser usados como catalisadores heterogêneos (MOORE; REYNOLDS, 1997).

Argilas pilarizadas, também conhecidas como PILC (*Pillared Interlayer Clay*), apresentam uma estrutura cristalina porosa permanente, com grande área superficial específica, propriedades ácida e alta estabilidade térmica. A porosidade permanente é obtida pela intercalação de polioxições que, após tratamento térmico, formam uma galeria de “pilares” entre as camadas estruturais dos argilominerais (MORALES-CARRERA *et al.*, 2009).

A síntese das argilas pilarizadas está dividida em dois processos:

- A troca dos cátions intercambiais e interlamelares da argila natural pelos hidróxições poliméricos (oligocátions de metais, facilmente hidrolisáveis. Como por exemplo, $[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{+7}$).
- A calcinação capaz de transformar os hidróxidos em óxidos ancorados às lâminas da argila.

A incorporação de polihidroxicições (por exemplo: íon de kegglin) nas regiões interlamelares leva à formação de pilares de óxidos metálicos depois da calcinação,

que mantêm as lâminas separadas nas argilas, dando origem às argilas pilarizadas (Figura 12). Assim, se obtêm materiais que apresentam uma porosidade permanente, maior área superficial específica e maior estabilidade térmica, com elevado potencial de utilização como catalisadores heterogêneos.

O íon de Keggin é obtido a partir de soluções contendo policátions de alumínio. Estas soluções são preparadas pela hidrólise de um sal de alumínio, tipo AlCl_3 , e posteriormente neutralizadas com hidróxido de sódio até uma razão $[\text{OH}^-]/[\text{Al}^{3+}]$ entre 1,8 e 2,4 (LUNA; SCHUCHARDT, 1999). Este íon é intercalado entre as camadas da montmorilonita através do processo de troca iônica com os cátions interlamelares compensadores de carga, como Ca^{+2} . A posterior calcinação do composto intercalado, em temperaturas entre 300 °C e 500 °C, produz a desidroxilação do íon Al_{13} , resultando em aglomerados de Al_2O_3 , os quais atuam como pilares mantendo a estrutura da montmorilonita rígida e aberta, conferindo maior porosidade à estrutura.

Figura 12: Representação esquemática do processo de pilarização com alumínio.

Fonte: adaptado de MOORE; REYNOLDS, 1997.

As propriedades dos materiais pilarizados dependem em grande parte da metodologia utilizada na preparação do material pilarizante e da composição da argila. Além da propriedade de elevada área superficial, são igualmente importantes do ponto de vista de aplicação desses materiais, as propriedades como estabilidade térmica e acidez.

As argilas em geral possuem acidez do tipo Brønsted e do tipo Lewis. A acidez de Brønsted resulta essencialmente da dissociação das moléculas de água adsorvidas. Essa dissociação é induzida pelo campo elétrico dos cátions de intercâmbio com os quais as moléculas de água estão associadas (LUNA; SCHUCHARDT, 1999). Também contribuí, com a acidez de Brønsted, a presença de grupos silanóis (Si-OH) superficiais provenientes da ruptura de Si-O-Si da camada tetraédrica. A acidez de Lewis resulta da baixa coordenação de átomos de Al ou Mg na borda do cristal e da presença de cátions de intercâmbio ácidos.

Hashimoto e colaboradores (1996) estudaram argilas do tipo montmorilonitas intercaladas e verificaram que a sua acidez foi melhorada, permitindo uma maior desidratação do metanol para DME (HASHIMOTO *et al.*, 1996). Segundo Pergher e colaboradores (1999), as argilas pilarizadas com o íon de Keggin ($[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$), também conhecido como Al_{13} , são interessantes, pois elas apresentam elevada estabilidade térmica e a possibilidade de alterar as suas propriedades como acidez e porosidade (SIBELE B. C. PERGHER, 1999)

A escolha do catalisador para a desidratação do metanol também é objeto de vários estudos, sendo o grande desafio encontrar catalisadores ácidos que não favoreçam a formação de hidrocarbonetos. Assim, as argilas pilarizadas mostram-se promissoras para esta reação devido à presença de sítios ácidos e baixo custo.

3 OBJETIVOS

3.1 Objetivo geral

Desenvolver catalisadores bifuncionais de Cu suportados em argilas pilarizadas para a conversão direta do CO e CO₂ em produtos de maior valor agregado.

3.2 Objetivos específicos parciais

- Sintetizar e caracterizar a argila pilarizada com alumínio e nióbio de modo a avaliar o efeito de diferentes agentes pilarizantes (Al e Nb) sobre a estrutura da montmorilonita e também avaliar os sítios ácidos presentes nos catalisadores para a conversão do metanol em produtos C₂-C₄;

- Preparar e caracterizar catalisadores bifuncionais com 5% e 10% m/m de Cu suportado em 5%Zn/V-Al PILC a fim de avaliar o efeito do teor de Cu presente nos catalisadores nas reações de hidrogenação do CO e CO₂ para produtos C₂-C₄ em uma única etapa;

- Preparar e caracterizar catalisadores bifuncionais com 10%Cu5%X (X=Ce e Nb) suportados em V-Al PILC para avaliar o efeito dos aditivos nas reações de hidrogenação do CO e CO₂ para produtos C₂-C₄ em uma única etapa.

- Preparar e caracterizar catalisadores bimetálicos de 10%Cu5%Fe e 10%Cu5%Co suportados em V-Al PILC a fim de avaliar o efeito dos diferentes sítios ativos nas reações de hidrogenação do CO e CO₂ para produtos C₂-C₄ em uma única etapa.

4 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

4.1 Reagentes utilizados

Todos os reagentes utilizados neste trabalho são listados na Tabela 1.

Tabela 1: Reagentes utilizados nos experimentos.

Nome	Fórmula	Procedência
Cloreto de alumínio	$\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Synth
Cloreto de nióbio	NbCl_5	Sigma-Aldrich
Hidróxido de sódio	NaOH	Synth
Volclay	Montmorilonita	Wyoming (EUA)
Nitrato de cobre	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Alfa aesar
Nitrato de cerio	$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Alfa aesar
Nitrato de zinco	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Synth
Oxalato amonial de nióbio	$\text{NH}_4[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})]$	CBMM
Nitrato de ferro	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Vetec
Nitrato de cobalto	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Synth
Piridina	$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	Synth
Monóxido de carbono diluído em N_2	$10\%\text{CO}/\text{N}_2$	IBG gases especiais
Dióxido de carbono	CO_2	IBG gases especiais
Nitrogênio	N_2	IBG gases especiais
Hidrogênio	H_2	IBG gases especiais
Hidrogênio diluído em Ar	$10\%\text{H}_2/\text{Ar}$	IBG gases especiais
Hidrogênio diluído em Ar	$1,98\%\text{H}_2/\text{Ar}$	IBG gases especiais
Amônia eletrônica diluída em He	$10\%\text{NH}_3/\text{He}$	White Martins
Óxido nitroso diluído em He	$10\%\text{N}_2\text{O}/\text{He}$	White Martins

Fonte: Autoria própria

4.2 Síntese dos materiais

Os catalisadores bifuncionais foram preparados em duas etapas:

- 1ª Etapa: síntese das argilas pilarizadas com alumínio e nióbio;

- 2ª Etapa: impregnação do Cu e seus aditivos sobre a argila pilarizada com alumínio.

4.2.1 Processo de pilarização com Al e Nb

A síntese do agente pilarizante de Al, íon de Keggin (Al_{13}), foi realizada através da titulação lenta de uma solução aquosa de $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 1 mol.L^{-1} com uma solução de NaOH $0,4 \text{ mol.L}^{-1}$ sob agitação vigorosa para se obter uma razão molar $\text{OH}^-/\text{Al}^{3+}$ igual a 2,0 (ROCA JALIL *et al.*, 2014).

A síntese do agente pilarizante de Nb, poli-hidroxinióbio, foi realizada de maneira análoga a síntese do íon de Keggin através da hidrólise de 15 mmol de NbCl_5 com HCl $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$ ($\text{H}^+/\text{Nb}^{5+} = 2,0$) (GALLO; TEIXEIRA; SCHUCHARDT, 2006).

Após a preparação das soluções pilarizantes, elas foram envelhecidas por 24 h. Após foram adicionadas a uma suspensão aquosa contendo 2% m/m de argila até atingir uma relação Al ou Nb/argila de 15 mmol.g^{-1} . A suspensão foi mantida a temperatura ambiente por 24 h sob agitação mecânica lenta. Após esse período, o sólido foi lavado através da centrifugação com o objetivo de remover os sais residuais, principalmente íons cloreto, que foram verificados pelo teste com $\text{AgNO}_{3(\text{aq})}$. Finalmente, o sólido foi seco em estufa a 90°C durante 24 h, obtendo-se a argila intercalada com o Al ou Nb. Em seguida, o material foi calcinado a 500°C durante 3 h sob taxa de aquecimento de 3°C.min^{-1} em fluxo de ar sintético, obtendo-se assim as argilas pilarizadas, V-Al PILC e V-Nb PILC.

A argila utilizada Volclay é uma montmorilonita da região de Wyoming (EUA).

4.2.2 Impregnação de CuX (X= Zn, Nb, Ce, Fe e Co) na argila V-Al PILC

A adição de Cu e X (X= Zn, Nb, Ce, Fe e Co) foi realizada através do método de impregnação simultânea por via úmida, utilizando os seguintes compostos: nitrato de cobre, nitrato de zinco, nitrato de cério, oxalato amoniacal de nióbio, nitrato de ferro e nitrato de cobalto. A quantidade desejada foi adicionada ao suporte (V-Al-PILC) de modo a se obter concentrações mássicas (%m/m) de 10%/Cu e 5%/X sobre o suporte. A impregnação foi realizada através da adição do suporte (argila

pilarizada V-Al PILC) e da solução contendo o elemento desejado em um béquer com temperatura ajustada para 70 °C. Em seguida, o material foi seco em estufa a 90 °C por um período de 24 h. Após a secagem, os catalisadores foram calcinados sob fluxo de ar sintético a uma taxa de 3 °C.min⁻¹ até 500 °C durante 2 h. Além desses catalisadores, também foi preparado um catalisador contendo 5% Cu e 5% Zn impregnado sobre a argila V-AL PILC para avaliar o efeito do teor de cobre. A Tabela 2 apresenta a nomenclatura dos catalisadores estudados.

Tabela 2: Nomenclatura dos catalisadores estudados

Catalisador	Nomenclatura
Volclay	V
Volclay-Al PILC	V-Al PILC
Volclay-Nb PILC	V-Nb PILC
5%Cu5%Zn/Volclay- Al PILC	5Cu5Zn/V-Al PILC
10%Cu5%Zn/Volclay-Al PILC	10Cu5Zn/V-Al PILC
10%Cu/Volclay-Al PILC	Cu/V-Al PILC
10%Cu5%Nb/Volclay-Al PILC	CuNb/V-Al PILC
10%Cu5%Ce/Volclay-Al PILC	CuCe/V-Al PILC
10%Cu5%Fe/Volclay-Al PILC	CuFe/V-Al PILC
10%Cu5%Co/Volclay-Al PILC	CuCo/V-Al PILC

Fonte: Autoria própria

4.3 Caracterização dos catalisadores

A seguir serão apresentadas as técnicas de caracterização utilizadas neste trabalho.

4.3.1 Difração de raios X – método pó

O espaçamento basal (d_{001}) da argila antes e após o processo de pilarização e a identificação das fases cristalinas presentes nos catalisadores foram calculados através da lei de Bragg, Equação 21.

$$D = \lambda / 2 \sin \theta \text{ (Lei de Bragg)}$$

(Equação 21)

A análise foi realizada em um difratômetro de Raios X da Bruker, modelo D8 advance, com radiação Cu-K α , $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$, passo 0,25, tempo de radiação 0,5s por passo $2\theta = 3^\circ$ a 80° e velocidade de varredura de 2° min^{-1} .

As fases cristalinas foram identificadas usando a base de dados Joint Committee on Powder Diffraction Standards – JCPDS.

4.3.2 Microscopia eletrônica de varredura com detector de energia dispersiva de raios X (MEV-EDX)

A análise da morfologia das partículas das argilas natural e pilarizada foi realizada em um microscópio eletrônico de varredura (MEV) LEO, modelo 440. A composição química da argila natural, pilarizada e dos catalisadores bifuncionais foi obtida por meio da análise de energia dispersiva (EDX) de Si (Li), modelo 7060 e resolução 133 eV. As análises de EDX foram realizadas escolhendo cinco pontos distintos para uma mesma amostra.

4.3.3 Redução à temperatura programada (RTP-H₂)

A redução à temperatura programada (RTP-H₂) dos catalisadores teve como objetivo obter informações sobre a redutibilidade das espécies oxidadas. As análises foram realizadas utilizando um equipamento Micromeritics, modelo ChemiSorb 2750 com detector de condutividade térmica. Para a análise, utilizou-se 100 mg de massa de amostra, a qual foi depositada em um reator de quartzo com formato em U, o qual foi introduzido em um forno que possui controlador com módulos de programação de rampa de aquecimento. O sistema foi aquecido a uma taxa de $10^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$ até 1000°C sob fluxo de $25 \text{ mL}.\text{min}^{-1}$ da mistura de H₂/Ar (10%v/v).

4.3.4 Fisissorção de Nitrogênio

As isotermas de adsorção de nitrogênio foram obtidas em um equipamento Quantachrome NOVA 1000 versão 10.02. A área superficial total foi obtida utilizando o método elaborado por Brunauer, Emmett e Teller (BET), enquanto os valores de área superficial microporosa e volume de microporos pela equação t-plot. A

distribuição de tamanhos de poros foi obtida a partir da isoterma de dessorção utilizando o método BJH. Todas as amostras foram degaseificadas antes de cada medida a 250 °C sob fluxo de N₂ durante 4h.

Tendo em vista a não adequação das equações BET para os cálculos de área e volume de microporos, pois são levados em consideração parâmetros referentes a uma camada infinita, devem ser considerados os valores obtidos pelas equações de t-plot que se adequam melhor a materiais microporosos.

4.3.5 Dessorção de amônia à temperatura programada (DTP-NH₃)

A quantificação dos sítios ácidos foi medida em um equipamento da Micromeritics modelo Auto Chem II 2920 Chemisorption Analyser. Para a análise, foram utilizadas 100 mg de amostra, que foram submetidos previamente a um tratamento térmico sob fluxo de He a 550 °C por 30 min. Em seguida, a amostra foi resfriada a 120 °C, mantendo a corrente de He nessa temperatura por 60 min. Depois a amônia (molécula sonda) foi introduzida no sistema, passando-se um fluxo de uma mistura de 15% de amônia em hélio durante 30 min. Após a saturação dos sítios, passou-se He na amostra por 1 h para a remoção do excesso de amônia. Por fim, a amostra foi aquecida a uma taxa de 10 °C.min⁻¹ até 900 °C sob fluxo de He e a quantidade de amônia que sofreu dessorção foi obtida por um detector de condutividade térmica.

4.3.6 Identificação dos sítios ácidos via da adsorção de piridina (FTIR-Py)

A identificação do tipo dos sítios ácidos (Bronsted e/ou Lewis) foi realizada mediante a adsorção de piridina gasosa (molécula sonda), utilizando a técnica de FTIR (DO NASCIMENTO *et al.*, 2011).

Para o estudo da acidez, foram utilizados 50 mg de amostra, previamente desidratada a 300 °C por 1 h em fluxo de 100 mL.min⁻¹ de N₂, seguida por resfriamento até 150 °C sob o atmosfera de N₂. Após atingir a temperatura desejada a piridina foi arrastada por N₂ passando-se sob os catalisadores durante 1 h. Em seguida, ainda na temperatura de 150 °C, fez-se a limpeza da superfície em fluxo de N₂ por 1 h. Após esse processo, as amostras foram analisadas através da

espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) em um equipamento da Shimadzu modelo Prestigi-21.

4.3.7 Medida da dispersão e área metálica-oxidação do cobre com N₂O (TPD-N₂O)

A redução à temperatura programada após a oxidação da superfície do cobre com N₂O teve como objetivo o cálculo área metálica e da dispersão. As análises foram realizadas utilizando um equipamento com sistema analítico multipropósito (SAMP3) com detector de condutividade térmica. Para a análise, utilizou-se 200 mg de massa de amostra, a qual foi primeiramente reduzida com uma mistura de 1,98% H₂/Ar, vazão de 30 mL.min⁻¹ e taxa de 5 °C.min⁻¹ até 450 °C (RTP₁). Decorrido esta etapa, a amostra foi resfriada para 60 °C sob o fluxo de N₂ (30 mL.min⁻¹) e taxa de resfriamento de 5 °C.min⁻¹. Após o resfriamento, a amostra foi oxidada sob o fluxo de 10% N₂O/He (30 mL.min⁻¹) durante 30 minutos com o objetivo de oxidar apenas superfície metálica para Cu₂O. Após a etapa de oxidação, a amostra foi resfriada a temperatura ambiente sob fluxo de N₂ e um novo ciclo de redução foi realizado (RTP₂). Segundo a literatura, o tratamento com N₂O leva à oxidação do cobre metálico a Cu₂O (EVANS; WAINWRIGHT; YOUNG, 1983). As Equações 22 e 23 apresentam as etapas do procedimento experimental:

Na segunda redução, RTP₂, o Cu₂O é reduzido a Cu⁰:

Desta forma, é possível calcular a dispersão do cobre (D_{Cu}), definida como a razão da quantidade de Cu exposta na superfície pela quantidade de cobre total contida na amostra, calculada pela integração do pico de redução no RTP₂ e RTP₁ respectivamente (Equação 24).

$$D_{Cu}(\%) = \left(\frac{\text{Cu}_{(\text{superficial})}}{\text{Cu}_{(\text{total})}} \right) \times 100 \quad (\text{Equação 24})$$

A área superficial metálica (*ASM*) foi estimada pela Equação 25:

$$ASM = \left(\frac{Mol\ H_2 \times FE \times N_A}{C_M \times m} \right) \quad \text{(Equação 25)}$$

onde:

RTP₁= primeira redução

RTP₂= segunda redução (após a amostra ser oxidada)

ASM= área metálica (m².g_{catalisador}⁻¹);

Mol H₂ = mol de H₂ experimentalmente consumido por unidade de massa de catalisador;

FE = fator estequiométrico (2);

N_A = número de Avogadro (6,022 x 10²³ átomos.mol⁻¹);

C_M = número de átomos de Cu por unidade de área (1,47 x 10¹⁹ átomos. m⁻²);

m= massa de catalisador (g).

A razão O/Cu é assumida como ½ (FE = 2) com base em resultados experimentais (MORETTI *et al.*, 2008), que prevê que depois da oxidação com N₂O em temperatura até 100-120 °C, o estado de oxidação primário do cobre é Cu⁺¹.

4.3.8 Difração de raios X *in situ* (DRX *in situ*)

As análises de DRX *in situ* foram realizadas usando difratômetro (Huber) e detector Cyberstar na linha de luz D10B-XPD do Laboratório Nacional de Luz Sincrotron (LNLS) em Campinas, Brasil. O comprimento de onda usado para cada análise foi de 1,5406 Å. Foi explorada a região de 2θ = 30° - 55°. O catalisador foi colocado em um porta-amostra, que foi inserido em um forno com temperatura programável em contato com 5% H₂/He (100 mL.min⁻¹). Obteve-se a cinética de redução nas seguintes condições 5 °C.min⁻¹ até 300 °C durante 30 min. O objetivo dessa análise foi caracterizar os catalisadores em relação às fases oxidas e metálicas presentes no catalisador durante a redução.

4.3.9 Espectroscopia de absorção de raios X *in situ* (XAS)

A espectroscopia de absorção de raios X apresenta seletividade atômica, visto que a energia de ligação dos elétrons mais internos é característica de cada elemento químico, permitindo assim o estudo do ambiente químico ao redor do átomo de interesse do material investigado.

A borda de absorção refere-se à emissão fotoelétrica de um elétron contido em um nível de energia interno do átomo absorvedor, resultante da transferência de energia do fóton de raios X absorvido para o elétron. As informações estruturais e eletrônicas contidas nos espectros de absorção de raios X podem ser encontradas na região XANES (que se estende até 50 eV acima da aborda de absorção). Essa região contém informações estereo-químicas, podendo-se obter informações sobre o estado de oxidação do material (CALVIN, 2014). Essa análise teve como objetivo verificar o estado de oxidação do Cu durante a ativação do catalisador.

A análise foi realizada no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), localizado em Campinas-SP. As medidas na borda K do Cu (8979 eV) foram feitas na linha D04B-XAFS1 com monocromadores de silício (220). O catalisador foi diluído com nitreto de boro e pastilhado. Após o preparo, a amostra foi colocada dentro do forno com temperatura programável em contato com 5% H_2 /He (100 mL min^{-1}) até 300 °C, onde permaneceu por 30 min. Os espectros foram calibrados com a folha metálica de Cu. Para as análises dos dados de XAS, utilizou-se o software CHEROKEE-V.2.5 e para a quantificação mássica dos óxidos utilizou-se o software STRAIGHTNOCHASER V.33.

4.3.10 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS)

As espécies presentes na superfície dos catalisadores foram avaliadas a partir de medidas de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X. As amostras foram analisadas em um espectrômetro convencional ESCA+ (Scienta Omicron) equipado com um analisador hemisférico EA 125 com uma pressão de 1×10^{-9} torr e uma linha de Al como fonte de ionização (Al $K\alpha$, $\eta_V = 1486,6$ eV) com um passo de energia de 0,03 eV nas medidas de alta-resolução. Os espectros foram deconvoluídos utilizando-se uma função do tipo pseudo-Voigt, ou seja, combinações lineares de curvas Gaussianas (70 %) e Lorentzianas (30 %), utilizando-se o

software CasaXPS. O ruído inelástico dos espectros de alta resolução foi subtraído através do método de Shirley. O pico do C (1s) a 284,5 eV foi utilizado como padrão interno para correção de todas as amostras.

4.4 Testes catalíticos

As argilas pilarizadas e natural primeiramente foram avaliadas na reação de desidratação do metanol para produtos C₂-C₄ com o objetivo de avaliar os sítios ácidos. Em seguida, foram realizadas as reações de hidrogenação do CO e CO₂ para a formação dos produtos desejáveis em uma única etapa através dos catalisadores bifuncionais.

4.4.1 Desidratação do metanol

Os ensaios foram realizados em um reator de leito fixo (quartzo), contendo lã de quartzo e quartzo moído sobre o qual foram depositados 300 mg de catalisador. As condições reacionais foram vazão para o metanol de 1,1 mL.h⁻¹ e para o N₂ (gás de arraste) 15 mL.min⁻¹ e as temperaturas testadas foram 250 °C, 300 °C, 350 °C e 400 °C, na qual a duração foi de 2 h em cada temperatura. As etapas que acontecem na linha catalítica são as seguintes: o metanol é bombeado até o reator onde está presente o catalisador, o efluente passa por um condensador para a separação das fases líquida e gasosa. A fase líquida (metanol não convertido) fica retida no condensador até o final da reação. A fase gasosa passa por um filtro de zeólita, para que o líquido remanescente seja retido, e então, é dirigida ao cromatógrafo a gás.

Os gases efluentes do reator foram analisados em linha por cromatografia a gás, utilizando-se um micro cromatógrafo, modelo 490 da Agilent Technologies. O cromatógrafo contém quatro detectores de condutividade térmica e quatro colunas capilares: MS5A de 20 m, MS5A 10 m, PPU 10 m e 5CB 10 m sendo N₂ e He os gases de arraste. Os resultados coletados foram integrados em tempo real com auxílio do software do próprio equipamento. Após o tempo de reação estudado, o fluxo dos reagentes foi interrompido e o líquido, recolhido. O produto líquido foi analisado em um cromatógrafo a gás da Shimadzu, modelo CG 2014 com detector

de ionização de chamas (FID) com coluna Carbowax de 30 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno e espessura do filme de 0,25 µm. A faixa de temperatura 35 – 120 °C com velocidade de aquecimento de 5 °C.min⁻¹.

A conversão do metanol (X) e o rendimento dos produtos (Y) foram calculados conforme as Equações 26 e 27, respectivamente.

$$X\%(MeOH) = \frac{n(total)-n(residual)}{n(total)} \times 100 \quad (\text{Equação 26})$$

$$Y_i(\%) = \frac{mol(i) \text{ produzido}}{mol(MeOH) \text{ alimentado}} \times 100 \quad (\text{Equação 27})$$

Onde: n total= número de mols de metanol alimentado

n residual= número de mols de metanol não reagido.

4.4.2 Hidrogenação do CO e CO₂

Os testes catalíticos foram realizados em um reator de fluxo contínuo com agitação mecânica da Parr Instrument Company, modelo Mini Bench Top Reactor - 4560 conectado a um controlador de temperatura, agitação e indicador de pressão da Parr Instrument Company, modelo 4848. O controle do fluxo foi feito por meio de controladores de fluxo mássico da Brooks Instrument, os quais são operados por um módulo de controle também da Brooks, modelo 0254. Os produtos da reação foram analisados em linha no cromatógrafo a gás da Agilent Technologies – modelo 7890, equipados com colunas HP pona, Plot-Q e HP molesiev e detectores TCD e FID, conectados a um computador. A Figura 8 apresenta um esquema com a descrição da unidade catalítica.

Figura 13: Esquema da unidade catalítica para alta pressão.

Fonte: adaptado de Lima, 2014.

Durante os testes catalíticos, previamente misturou-se 200 mg de catalisador com 200 mg de carbetto de silício (SiC). As amostras foram reduzidas *in situ* em atmosfera de H_2 com fluxo de $30 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ e temperatura de $300 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 1h com rampa de $10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$. Após a redução, o sistema foi pressurizado até a pressão desejada (40 bar) com a mistura desejada.

A reação de hidrogenação do CO foi realizada com uma mistura de $H_2/\text{CO}/N_2$ na razão volumétrica (mL) de 12: 6: 54. Já a reação de hidrogenação do CO_2 foi realizada com $H_2/\text{CO}_2/N_2$ na razão volumétrica (mL) de 45: 15: 12.

As reações foram realizadas nas temperaturas de $250 \text{ }^\circ\text{C}$ e $300 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 3 h em cada temperatura e com velocidade espacial de (GHSV) de $20.000 \text{ L} \cdot \text{kg}_{\text{cat}}^{-1} \text{ h}^{-1}$.

As conversões (X_i) do CO e CO_2 e a (S_i) seletividade dos produtos foram calculados de acordo com as Equações 28 e 29 (LEBARBIER *et al.*, 2012), onde n= número de carbonos (por exemplo: DME n=2).

$$X_i(\%) = \frac{(i)_{\text{inicial}} - (i)_{\text{final}}}{(i)_{\text{inicial}}} \times 100 \quad (\text{Equação 28})$$

$$S_i(\%) = \frac{\text{mol}(i) \text{ produzido} \times n}{\sum_i \text{mol}(i) \times n} \times 100 \quad (\text{Equação 29})$$

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados serão divididos e apresentados em duas partes:

- Caracterização e testes catalíticos das argilas pilarizadas, com o objetivo de avaliar o efeito dos diferentes agentes pilarizantes (Al e Nb) na estrutura da montmorilonita e também avaliar os sítios ácidos presentes nos catalisadores para a conversão do metanol em produtos C_2-C_4 ;

- Caracterização e testes catalíticos dos catalisadores bifuncionais, com o objetivo de avaliar as reações de hidrogenação do CO e CO_2 para produtos C_2-C_4 em uma única etapa. Essa parte será dividida em 3 itens:

- Catalisadores de CuZn/V-Al PILC;
- Catalisadores Cu-X/V-Al PILC (X=Ce ou Nb);
- Catalisadores bimetálicos de Cu-Fe/V-Al PILC e Cu-Co/V-Al PILC.

5.1 Argilas pilarizadas para a conversão do metanol em produtos C₂-C₄

5.1.1 Considerações iniciais

Neste item, foi avaliada a eficiência das argilas pilarizadas com Al e/ou Nb em comparação com a argila natural para a produção de compostos C₂-C₄. Os materiais foram caracterizados por MEV/EDX, DRX, fisissorção de nitrogênio, FTIR com piridina adsorvida e NH₃-TPD com o objetivo de selecionar o melhor suporte para as etapas seguintes. Este suporte foi escolhido com base na maior área superficial, visto que a área superficial exerce influência sobre a dispersão do cobre.

5.1.2 Objetivo

Avaliar o efeito dos diferentes agentes pilarizantes (Al e Nb) sobre a estrutura da montmorilonita, bem como a natureza e força dos sítios ácidos presentes nos catalisadores sobre a conversão do metanol em produtos C₂-C₄.

5.1.3 Resultados e Discussão

A Figura 14 e Tabela 3 apresentam, respectivamente, as micrografias (MEV) e a composição química (EDX) das argilas antes e após a pilarização com alumínio e nióbio.

A argila natural (V) apresentou partículas com superfície plana e com distribuição de tamanho uniforme. Após a modificação, as argilas pilarizadas (V-Al PILC e V-Nb PILC) apresentaram partículas com diferentes morfologias e tamanhos. Esse dado está de acordo com a literatura (NOGUEIRA *et al.*, 2009). Na análise de EDX, foi observado para a argila natural a presença dos elementos Si, Al, O, K, Ti, Fe, Ca, Mg e Na, sendo Si, Al, Fe, Mg e Na os principais constituintes. Após o processo de pilarização, observou-se o desaparecimento dos elementos Na e Ca, indicando que houve a troca destes elementos pelo alumínio na forma de íon de Keggin (Al₁₃) e pelo nióbio na forma de policação. Esta explicação está de acordo com os dados encontrados na literatura (GALLO; TEIXEIRA; SCHUCHARDT, 2006; NOGUEIRA *et al.*, 2009).

Figura 14: Micrografias representativas das argilas: (A) V, (B) V-Al PILC e (C) V-Nb PILC.

Fonte: MARCOS *et al.*, 2016. Copyright © 2016 Royal Chemical Society.

Tabela 3: Composição química da argila natural e das argilas pilarizadas

Amostras	O	Na	Mg	Al	Si	K	Ca	Ti	Fe	Nb
V	53,0	1,4	1,8	11,3	28,4	0,3	0,9	0,1	2,8	-
V-Al PILC	52,9	-	1,4	15,5	26,8	0,4	-	-	3,0	-
V-Nb PILC	53,3	-	0,9	11,1	27,9	0,3	-	-	1,2	5,3

Fonte: MARCOS *et al.*, 2016. Copyright © 2016 Royal Chemical Society.

Através dos difratogramas de raios X das argilas (Figura 15), foi possível observar um pico de difração intenso na região de 2θ entre $5,0^\circ$ e $9,0^\circ$, referente ao padrão da montmorilonita e picos de menor intensidades em $19,9^\circ$ e $27,8^\circ$, referentes a presença de quartzo e feldspato, respectivamente.

A partir do valor de 2θ do padrão da montmorilonita, foi possível calcular o espaçamento basal (d_{001}) entre as camadas do material por meio da Lei de Bragg, Equação 21. Os valores encontrados de d_{001} das argilas: V(natural), intercaladas

com Al e Nb (antes de calcinar) e pilarizadas (após calcinar) foram 9,4 Å, 17,8 Å, 12,7 Å, 16,7 Å e 9,5 Å, respectivamente. O aumento do espaçamento basal da argila após a intercalação é proveniente da hidratação das camadas da argila e pela troca entre os cátions Ca^{2+} e Na^+ pelos policátions de Nb e Al. A troca desses cátions foi evidenciada pela técnica de EDX (Tabela 3).

A diminuição do valor do d_{001} após a calcinação é devido à desidratação e desidroxilação do policátion para a formação dos pilares. Durante esse processo, ocorre a saída de 12 moléculas terminais de água, o que leva a uma pequena diminuição do espaçamento basal (LAMBERT; PONCELET, 1997). Os valores de d_{001} estão de acordo com valores encontrados na literatura (GALLO; TEIXEIRA; SCHUCHARDT, 2006; PINNAVAIA *et al.*, 1984).

Figura 15: Difratogramas de raios X das argilas

Fonte: MARCOS *et al.*, 2016. Copyright © 2016 Royal Chemical Society.

A Figura 16 apresenta as isotermas de adsorção de N_2 e a distribuição de tamanho de poros das argilas. As argilas apresentaram uma isoterma de adsorção de N_2 correspondente a uma isoterma do tipo II, com ciclo de histerese para P/P_0 maiores que 0,4 comportamento típico de materiais argilosos (TIRELI *et al.*, 2014).

Figura 16: (A) Isotermas de adsorção-dessorção de N_2 e (B) Curvas de distribuição de tamanho de poros das argilas.

Fonte: MARCOS *et al.*, 2016. Copyright © 2016 Royal Chemical Society.

Ao comparar as isotermas das argilas V, V-Al PILC e V-Nb PILC, observa-se que o processo de pilarização com Al e Nb levou a um aumento considerável na quantidade de N_2 adsorvido. Para $P/P_0 = 0,2$, a quantidade de N_2 adsorvido pela argila V foi de $7,42 \text{ cm}^3 \cdot g^{-1}$ enquanto que as argilas pilarizadas, V-Al PILC e V-Nb PILC apresentaram valores de N_2 adsorvidos 10x e 4x mais elevados (Figura 16 (A)). Os valores encontrados estão de acordo com os dados da literatura (GUERRA *et al.*, 2005). Ao analisar a distribuição de tamanhos de poros das argilas (Figura 16 (B)), observa-se que a argila pilarizada com o polication de Al apresentou uma maior frequência de poros em torno de $20 \text{ \AA}$. Esses dados estão de acordo com os dados encontrados na literatura (CASTELLÃ PERGHER; SPRUNG, 2005; NOGUEIRA *et al.*, 2009).

A Tabela 4 apresenta os resultados de área superficial específica e do volume total de poros. Comparando as argilas, observa-se que os valores da área superficial específica e o volume total de poros aumentaram com a introdução dos polications de Al e Nb. Esse aumento é proveniente da calcinação da argila intercalada com o polication de interesse. Nessa etapa, ocorre no pilar a desidroxilação e a desidratação do polication em óxido de Al ou Nb, criando assim novos espaços

interlamelares e intercamadas que, conseqüentemente aumentam o espaçamento basal das argilas pilarizadas (OKOYE, I. P.; OBI, 2011). Este resultado foi evidenciado através do difratograma de raios X (Figura 15).

Tabela 4: Área superficial total ($S_{B.E.T}$), área de microporos (S_{t-plot}) e volume de microporos (V_{t-plot}) das argilas

CATALISADORES	$S_{B.E.T}$ ($m^2.g^{-1}$)	S_{t-plot} ($m^2.g^{-1}$)	V_{t-plot} ($cm^3.g^{-1}$)
V	26	8	0,004
V-Al PILC	245	181	0,093
V-Nb PILC	116	37	0,019

Fonte: MARCOS *et al.*, 2016. Copyright © 2016 Royal Chemical Society.

Os sítios ácidos das argilas foram caracterizados por espectroscopia de infravermelho após a adsorção de piridina gasosa e por dessorção de amônia a temperatura programada (Figura 17 e Tabela 5).

Observa-se na Figura 17 (A), a presença de três bandas (A, B e C) características de piridina adsorvida em sítios ácidos. A banda A está associada com a interação da piridina adsorvida com os sítios acidez de Lewis ($\nu Py N$) (DO NASCIMENTO *et al.*, 2011; LAVALLEY *et al.*, 1996; MARTINEZ-HUERTA *et al.*, 2006). A banda B refere-se possivelmente à combinação de diferentes modos de adsorção devido a sítios de Lewis, Brønsted e ligações com hidrogênio. Já a banda C está associada à de Brønsted ($\nu Py NH^+$). Observa-se que as argilas PILCs, quando comparadas com a argila V, apresentaram bandas mais definidas. Isso pode ser devido ao maior volume de poros criado após o processo de pilarização (Tabela 4), favorecendo assim uma melhor adsorção da piridina.

Ao analisar os perfis de DTP-NH₃ (Figura 17 (B)), observa-se que a argila V apresentou um único pico referente ao sítio ácido forte (590 °C). Já as argilas PILCs apresentaram sítios ácidos fortes (570 °C) e fracos (210 °C), sendo que os picos referentes aos sítios fortes apareceram em maior proporção. Além disso, a densidade total de sítios ácidos diminuiu com o processo de pilarização (Tabela 5). Isso pode ser proveniente do aparecimento dos sítios fracos.

Figura 17: (A) Espectros de FTIR com piridina adsorvida e (B) Perfis de DTP-NH₃ das argilas.

Fonte: MARCOS *et al.*, 2016. Copyright © 2016 Royal Chemical Society.

Tabela 5: Análise quantitativa dos perfis de DTP-NH₃ das argilas

Amostras	Força	T (°C)	Densidade - sítios ácidos (mmol.g ⁻¹)	
			Parcial	Total
V	Forte	590	1,82 (100%)	1,82
V- Al PILC	Fraco	210	0,60 (39%)	1,56
	Forte	570	0,95 (61%)	
V- Nb PILC	Fraco	200	0,47 (43%)	1,11
	Forte	590	0,63 (57%)	

Fonte: MARCOS *et al.*, 2016. Copyright © 2016 Royal Chemical Society.

As Figuras 18 e 19 apresentam os resultados catalíticos da desidratação do metanol em diferentes temperaturas (250 - 400 °C). Primeiramente, foi investigado o efeito da temperatura na conversão do metanol em produtos C₂-C₄. O aumento da temperatura favoreceu a conversão do metanol. O catalisador V-Nb PILC apresentou a maior conversão do metanol quando comparado com os demais catalisadores. Esse resultado sugere que a menor densidade de sítios ácidos (Tabela 5) favoreceu a conversão do metanol.

Figura 18: Conversão do metanol (%) dos catalisadores.

Fonte: MARCOS *et al.*, 2016. Copyright © 2016 Royal Chemical Society.

A Figura 19 apresenta o rendimento (%) em produtos provenientes da reação de desidratação do metanol e os principais produtos formados foram DME e butano (C_2 e C_4).

Os testes catalíticos na temperatura de 250 °C apresentaram o butano (C_4) como o principal produto formado para todos os catalisadores estudados. Isso indica que está ocorrendo rapidamente a conversão do MeOH e do DME para C_4 através do processo MTH. Por outro lado, o aumento da temperatura para 350 °C favoreceu a produção de DME e butano, indicando que o DME ou o MeOH não foram completamente convertidos para butano através do processo MTH. Na temperatura de 400 °C, o catalisador V-Nb PILC apresentou o maior rendimento em DME (42%) quando comparado com os outros catalisadores V-Al PILC (12%) e V (3%). Portanto, é possível inferir que nessa temperatura a reação de desidratação do metanol para DME foi favorecida para os catalisadores PILCs.

O rendimento em eteno foi baixo para todos os catalisadores nas condições estudadas (< 2%). Além disso, esse resultado sugere que o processo MTO não foi favorecido nesse sistema.

Figura 19: Rendimento (%) da reação de desidratação do metanol através dos catalisadores: (A) V, (B) V-Nb PILC e (C) V-Al PILC.

Fonte: MARCOS *et al.*, 2016. Copyright © 2016 Royal Chemical Society.

A conversão do metanol (MeOH) em produtos C_2 e C_4 envolve primeiramente a formação da ligação C-C (BLASZKOWSKI; VAN SANTEN, 1996; MAIHOM *et al.*, 2009). A seguir, o MeOH é desidratado para DME resultando em uma mistura de MeOH, DME e H_2O , que pode ser convertido em olefinas leves e hidrocarbonetos através dos processos MTH (*methanol to hydrocarbons*) e MTO (*methanol to olefins*) (BLASZKOWSKI; VAN SANTEN, 1996; SMITH *et al.*, 2015). Esses processos são competitivos e fortemente influenciados pelas propriedades ácidas dos catalisadores. A argila V apresentou somente sítios ácidos fortes (Tabela 5 e Figura 17(B)), o que favoreceu a conversão do MeOH para produtos C_4 (Figura 14 (A)). Além disso, o tamanho dos poros também afetou a distribuição de produtos. Nesse caso, as argilas apresentaram tamanho médio de poros de aproximadamente 20 Å (Figura 16 (B)) que favoreceram a conversão do MeOH em hidrocarbonetos leves C_2 e C_4 . Esses dados estão de acordo com Chen *et al.* (CHEN *et al.*, 2005a).

As argilas pilarizadas foram mais ativas para a produção de DME em comparação com a argila V. De acordo com as caracterizações, essa diferença pode

ser explicada pela maior área superficial específica apresentada pelas argilas pilarizadas (Tabela 4) e também pela presença de sítios ácidos com força forte e fraca (Figura 17 e Tabela 5) caracterizados por sítios ácidos de Brønsted e Lewis.

5.1.4 Conclusão Parcial

A seletividade para compostos C_2 - C_4 a partir da reação de desidratação do metanol foi influenciada pela força dos sítios ácidos e pela área superficial específica. O catalisador V-Nb PILC apresentou a maior conversão do metanol e o maior rendimento para o DME nas condições estudadas. Esse comportamento provavelmente está relacionado com o aumento da área superficial específica através da introdução do Nb nas lamelas da argila e da presença de sítios ácidos fracos com baixa densidade quando comparado com a argila natural V.

5.2 Catalisadores de CuZn/V-Al PILC

5.2.1 Considerações iniciais

Neste item serão apresentadas as caracterizações e os testes catalíticos dos catalisadores bifuncionais com 10%Cu5%Zn/V-Al PILC, 5%Cu5%Zn/V-Al PILC e do suporte 5%Zn/V-Al PILC. Esse conjunto de catalisadores baseados em CuO-ZnO foi escolhido por ser o catalisador clássico e utilizado pela indústria para a produção de grande parte do metanol. Além disso, é importante ressaltar que, foi escolhido o suporte V-Al PILC uma vez que este apresentou uma maior área superficial específica quando comparado com o suporte V-Nb PILC. Os materiais foram caracterizados por MEV, EDX, DRX, RTP-H₂, fisissorção de nitrogênio, TPD-N₂O, XANES, FTIR-Py e DTP-NH₃. Estes catalisadores foram avaliados nas reações de hidrogenação do CO e do CO₂.

O efeito da velocidade espacial também foi verificado usando o catalisador 10Cu5Zn/V-AlPILC na reação de hidrogenação do CO.

5.2.2 Objetivo

Avaliar o efeito do teor de cobre (5 e 10 %m/m) nas reações de hidrogenação do CO e CO₂ para produtos C₂-C₄ em uma única etapa.

5.2.3 Resultados e Discussão

A Figura 20 apresenta os Difrátogramas de raios X das amostras de CuZn/V-Al PILC, do suporte 5%Zn/V-Al PILC e dos padrões CuO e ZnO. Os catalisadores apresentaram picos em $2\theta = 35,5^\circ$ e $38,7^\circ$, referentes à estrutura monoclinica do CuO (JCPDS 89-2530) (HUANG *et al.*, 2013), picos referentes à fase montmorilonita na região de 2θ entre $5,0^\circ$ e $9,0^\circ$ e picos em $2\theta = 19,9^\circ$ e $27,8^\circ$, referentes à presença de quartzo e feldspato respectivamente. Além desses picos, também foi observado picos em $2\theta = 31,7^\circ$ e $36,2^\circ$, referentes à estrutura hexagonal do ZnO (JCPDS 89-0511) (MO *et al.*, 2012). O suporte 5Zn/V-Al PILC apresentou apenas os picos de difração referentes à fase montmorilonita, quartzo, feldspato e picos de difração $2\theta = 31,7^\circ$ e $36,2^\circ$, referentes à estrutura hexagonal do ZnO.

Figura 20: Difratogramas de raios X dos catalisadores bifuncionais de CuZn/V-Al PILC.

Fonte: Autoria própria

A Tabela 6 apresenta a composição química média porcentual dos elementos impregnados nas amostras e o respectivo desvio padrão; a área específica superficial total ($S_{B.E.T}$); a área de microporos (S_{t-plot}) e o volume de microporos (V_{t-plot}).

Observa-se que os teores de Cu e Zn adicionados estão próximos dos valores nominais. Além disso, todos os desvios foram menores que 1, apresentando assim uma percentagem real próxima da esperada e com dispersão uniforme.

A impregnação de Cu e Zn diminuiu a área superficial específica total e a área de microporos das amostras. Este fato pode ser devido ao recobrimento dos poros das argilas com a adição desses óxidos. Comparando-se os diferentes teores de cobre, percebe-se que o volume de microporos é diretamente relacionado com o teor de cobre. Também infere-se que o catalisador contendo 10% de cobre apresentou maior área superficial específica total e de microporos comparado com o catalisador com 5%.

Tabela 6: (%) Composição química média e desvio padrão; Área superficial total ($S_{B.E.T}$); Área de microporos (S_{t-plot}) e volume de microporos (V_{t-plot}) das amostras

Amostras	Cu	Zn	$S_{B.E.T}$ ($m^2.g^{-1}$)	S_{t-plot} ($m^2.g^{-1}$)	V_{t-plot} ($cm^3.g^{-1}$)
	(%)				
5Cu5Zn/V-Al PILC	5,0±0,9(5)	4,6±0,3(5)	69	14	0,007
10Cu5Zn/V-Al PILC	9,9±0,3(10)	4,2±0,2(5)	82	43	0,023
5Zn/V-Al PILC	-	5,0±0,6(5)	101	-	-

Fonte: Autoria própria ± desvio padrão () valor teórico

A Tabela 7 apresenta a área superficial metálica (ASM) e dispersão do cobre (D_{Cu}). Observa-se que a amostra com maior teor de Cu apresentou maior área superficial metálica e também maior dispersão. Esses dados estão de acordo com os dados de área total específica (Tabela 6).

Tabela 7: Área superficial metálica (ASM) e dispersão do cobre (D_{Cu}) das amostras de CuZn/V-Al PILC

Amostra	ASM ($m^2.g^{-1}$)	D_{Cu} (%)
5Cu5Zn/V-Al PILC	25	66
10Cu5Zn/V-Al PILC	28	76

Fonte: Autoria própria

As Figuras 21-23 apresentam as micrografias de MEV das amostras de CuZn/V-Al PILC e do suporte 5%Zn/V-Al PILC, juntamente com seus respectivos mapeamentos por EDX. Através da análise destas imagens (região clara), observa-se que os elementos constituintes da argila apresentam-se bem dispersos por toda região nas diferentes amostras. Além disso, observa-se que o Zn impregnado está bem disperso em toda a região analisada. Já o Cu apresenta-se preferencialmente na região de menores partículas. Além disso, as amostras avaliadas apresentaram diferentes morfologias e tamanho de partículas.

Figura 21: Micrografias representativas com mapeamento do catalisador 5Cu5Zn/V-AlPILC.

Fonte: Autoria própria

Figura 22: Micrografias representativas com mapeamento do catalisador 10Cu5Zn/V-Al PILC.

Fonte: Autoria própria

Figura 23: Micrografias representativas com mapeamento da amostra 5Zn/V-Al PILC.

Fonte: Autoria própria

A Figura 24 apresenta os perfis de RTP-H₂ das amostras de CuZn/V-Al PILC, dos respectivos padrões e dos suportes: 5Zn/V-Al PILC e V(argila natural). As amostras de CuZn/V-Al PILC apresentaram reduções do CuO para Cu⁰ (Equação 30) com diferentes consumos de hidrogênio devido aos diferentes teores de Cu em temperaturas ao redor de 300 °C. O catalisador com maior teor de cobre apresentou a redução do CuO para Cu⁰ em menor temperatura. Isso ocorreu devido a maior dispersão do cobre para este catalisador quando comparado com o catalisador com menor teor de cobre, esse dado está de acordo com as Figuras 21 e 22. Além dessa redução, também foi observado a redução referente ao ferro presente na composição da argila (V) para ambos os catalisadores. O suporte V apresentou dois picos de redução relativos à presença do ferro, conforme identificado no EDX (Tabela 3). O primeiro pico é referente à redução da hematita para formar magnetita (550 °C) e o segundo, à passagem da magnetita para ferro metálico (700 °C)

(CORNELL, R. M.; SCHUWETMANN, 1998) (Equação 31). De acordo com a literatura, o Zn não sofre redução na temperatura estudada (YU *et al.*, 2012).

Figura 24: Perfis de RTP-H₂ dos catalisadores bifuncionais de CuZn/V-Al PILc e dos padrões.

Fonte: Autoria própria

As Figuras 25 e 26 e a Tabela 8 apresentam as caracterizações dos sítios ácidos através dos espectros de FTIR após a adsorção de piridina gasosa e da dessorção de amônia a temperatura programada (DTP-NH₃). Observa-se na Figura 25 a presença de três bandas (A, B e C) características de piridina adsorvida em sítios ácidos. A banda A caracteriza a acidez de Lewis (ν Py N). A banda B pode ser referente à combinação de diferentes modos de adsorção, Lewis, Brønsted e ligações com hidrogênio. Já a banda C está associada com a interação da piridina adsorvida com os sítios de Brønsted (ν Py NH⁺) (MARTINEZ-HUERTA *et al.*, 2006) (DO NASCIMENTO *et al.*, 2011). Além dessas bandas, também foi observado uma banda na região de 1630 cm⁻¹ para todos os catalisadores, referente à deformação

angular da água de hidratação presente na argila. Além disso, observa-se que a impregnação do cobre sobre a argila pilarizada diminuiu a banda C que é referente ao sítio ácido de Brønsted.

Figura 25: Espectros de FTIR com piridina adsorvida dos catalisadores bifuncionais de CuZn/V-AlPILC e do suporte 5Zn/V-Al PILC.

Fonte: Autoria própria

Ao analisar os perfis de DTP-NH₃ dos catalisadores (Figura 26) e a densidade dos sítios ácidos (Tabela 8), observa-se que após a impregnação de Cu e Zn os catalisadores apresentaram menores quantidades de sítios ácidos (Tabela 5). Essa diminuição dos sítios ácidos pode ser devido à deposição do CuO e do ZnO sobre os sítios ácidos do suporte. Além disso, ressalta-se que as amostras apresentaram diferentes forças de acidez com maior densidade de sítios ácidos fortes.

Figura 26: Perfis de DTP-NH₃ dos catalisadores bifuncionais de CuZn/V-Al PILC e do suporte.

Fonte: Autoria própria

Tabela 8: Análise quantitativa dos perfis de DTP-NH₃ dos catalisadores bifuncionais CuZn/V-Al PILC

Catalisador	Força do ácido	T (°C)	Densidade dos sítios ácidos (μmol.g ⁻¹)	
			Parcial	Total
5Cu5Zn/V- Al PILC	Fraco	200	0,05 (28%)	0,16
	Moderado	350	0,02 (13%)	
	Forte	600	0,07 (44%)	
	Forte	700	0,02 (15%)	
10Cu5Zn/V- Al PILC	Fraco	208	0,02 (20%)	0,12
	Moderado	360	0,03 (26%)	
	Forte	620	0,02 (17%)	
	Forte	815	0,05 (37%)	
5Zn/V-Al PILC	Fraco	200	0,01 (11%)	0,11
	Moderado	350	0,01 (10%)	
	Forte	600	0,04 (35%)	
	Forte	700	0,05 (44%)	

Fonte: Autoria própria

A Figura 27 apresenta os espectros XANES *in situ* próximos à borda K-Cu das amostras CuZn/V-Al PILC juntamente com os espectros dos padrões de CuO,

Cu₂O e a folha de Cu. A quantificação das espécies de cobre presente nos catalisadores está apresentada na Tabela 9.

O espectro do padrão CuO é caracterizado por uma fraca pré-borda de absorção atribuída a uma transição dipolo-proibido do orbital 1s para o 3d na região de 8984 eV e um pico de absorção mais forte a 8998 eV devido à transição 1s-4p do Cu⁺², chamado de linha branca. O espectro do padrão do Cu₂O apresenta um pico intenso em 8995 eV, atribuído a uma transição dipolo-proibido do orbital 1s para o 3p. O espectro de XANES coletado com folha de cobre exibe um pico de absorção a 8979 eV (Cu⁰, transição eletrônica 1s-4p), dois picos em 8993 e 9003 eV e não apresenta a linha branca (CAI *et al.*, 2015; SUN *et al.*, 2012).

Em relação aos espectros XANES a temperatura ambiente das amostras de CuZn/V-Al PILC, observa-se uma pré-borda característica em aproximadamente 8984 eV enquanto que o principal pico é observado em aproximadamente em 8997, picos característicos do espectro do CuO de referência. Porém, a região da pré-borda apresentada nas amostras é levemente diferente da pré-borda apresentada pelo padrão de CuO, demonstrando que o Cu²⁺ presente nestes catalisadores tem um ambiente químico diferente da referência CuO (SUN *et al.*, 2012).

Ao analisar os catalisadores após a redução, observa-se que a ordem local do Cu na temperatura de redução estudada é composta por uma mistura de fases: CuO, Cu₂O e Cu⁰, permanecendo a fase Cu⁰ em maior quantidade. Esses dados estão de acordo com a Tabela 9. Além disso, também se observa que a amostra com 10% de cobre reduzida mostrou uma menor quantidade de CuO, sugerindo uma maior facilidade de redução, o que corrobora com os dados de dispersão e TPR (Figura 24).

Figura 27: Espectros XANES próximos à borda K do Cu dos catalisadores de CuZn/V-Al PILCs e padrões: a) CuO padrão, b) amostra a temperatura ambiente, c) Cu₂O padrão, d) amostra sob atmosfera de H₂ a 300 °C/1h e e) Cu⁰ padrão.

Fonte: Autoria própria

Tabela 9: Quantificação das espécies oxidas e metálicas dos catalisadores bifuncionais CuZn/V-AlPILC's na borda K-Cu sob atmosfera de H₂/1h a 300 °C

Catalisador	% Molar na Borda K do Cobre		
	CuO	Cu ₂ O	Cu ⁰
5Cu5Zn/V-Al PILC	17,0±0,7	21,0±1,0	62,0±1,7
10Cu5Zn/V-Al PILC	3,0±1,5	23,5±2,5	73,5±2,1

Fonte: Autoria própria

A Figura 28 apresenta os resultados catalíticos da hidrogenação do CO nas temperaturas de 200 °C e 300 °C para os catalisadores de CuZn/V-Al PILC e para o suporte 5Zn/V-Al PILC. A distribuição dos produtos foi semelhante para os catalisadores 10Cu5Zn/V-Al PILC e 5Cu5Zn/V-Al PILC, sendo que os principais produtos formados durante a reação foram o C₁, C₂⁻, C₃⁻, C₄, DME, CO₂ e CH₃OH. Já o suporte 5Zn/V-Al PILC apresentou uma pequena conversão do CO para os mesmos produtos formados, exceto o DME (Figura 28 (A)). Essa pequena conversão do CO pode estar relacionada com a presença do ferro na composição da amostra e com a contribuição da pressão e da temperatura de análise.

Quanto ao aumento do teor de Cu nos catalisadores, observa-se um pequeno favorecimento na conversão do CO em produtos. Esse aumento é relacionado à maior área superficial específica (total e de microporos) além da área metálica, Tabelas 6 e 7, respectivamente.

Em relação aos produtos formados, observa-se que ocorreu apenas a formação de moléculas pequenas (C_1 - C_4). Segundo a literatura, a distribuição dos produtos é diretamente ligada com o tamanho dos poros. Poros menores favorecem a produção de metano e hidrocarbonetos de cadeia menores e, com o aumento no tamanho dos poros, há um favorecimento da produção de hidrocarbonetos de cadeia maior (KHODAKOV *et al.*, 2002; LAPSEWICZ; LOEH; CHIPPERFIELD, 1993). Ao analisar a distribuição de poros do suporte (V-Al PILC), observa-se que a curva de distribuição de poros do suporte está centrada em 20 Å (Figura 16(B)). Isso é uma possível justificativa à formação de compostos menores que C_5 e a elevada formação de metano.

Figura 28: Teste catalítico da hidrogenação do CO dos catalisadores: (A) 5Zn/V-Al PILC, (B) 5Cu5Zn/V-Al PILC e (C) 10Cu5Zn/V-Al PILC.

Fonte: Autoria própria

A formação do C_1 ocorre conforme a Equação 32 sendo essa reação preferencial da SFT (WENDER, 1996). Essa reação ocorre com a quebra da ligação C=O e subsequente hidrogenação do átomo de carbono na superfície do catalisador.

Já a reação de síntese de metanol ocorre sem a quebra da ligação C=O. Durante a conversão do gás de síntese, ambas as reações podem ocorrer (CHANG, 1977).

A síntese das olefinas $\text{C}_2=$ e $\text{C}_3=$ e do hidrocarboneto C_4 ocorre segundo as Equações 18-22. Estes produtos também podem ser formados a partir do metanol produzido, processo MTH (Equação 17) (CHEN *et al.*, 2005b). A produção de metanol e DME ocorrem através das Equações 4-7. Já a formação do CO_2 pode ocorrer através da reação *Shift* (Equação 6), sendo importante ressaltar, que os catalisadores de cobre exibem elevada atividade para esta reação (CAI *et al.*, 2015).

Com relação à síntese do metanol, além da área metálica, a presença da espécie Cu^+ também pode ser importante (HERMAN, R.G; Klier, K; SIMMONS, G.W; FINN, B. P AND BULKOW, 1979). O aumento do teor de cobre favoreceu uma maior formação de metanol na temperatura de reação de 250 °C. Esses dados estão de acordo com os resultados de área metálica e da quantificação da espécie Cu^+ através das análises de TPD- N_2O e XANES (Tabelas 7 e 9).

A seletividade para o DME foi baixa para ambos os catalisadores de CuZn/V-Al PILC, sendo o catalisador com maior teor de cobre, 10Cu5Zn/V-Al PILC, o mais seletivo para DME (Figura 28 (D)). A síntese direta do DME está diretamente relacionada com a força dos sítios ácidos e hidrogenantes presentes no catalisador. Os sítios ácidos fortes favorecem a formação de hidrocarbonetos e CO_2 . Já os sítios fracos favorecem a formação do DME (JOO; JUNG; HAN, 2002; XU *et al.*, 1997). Além disso, é importante ressaltar que a síntese do DME está limitada a síntese do metanol em função dos sítios hidrogenantes (ŚLIWA *et al.*, 2014). Uma hipótese para a baixa formação de DME pode ser devido à baixa concentração de sítios ácidos fracos para as maiores densidades ácidas dos catalisadores após a impregnação do Cu e do Zn (Tabela 8). Além da natureza dos sítios ácidos e hidrogenantes, a velocidade espacial da reação também pode ter influenciado (LIU *et al.*, 2003), visto que neste estudo a velocidade espacial ($20.000 \text{ L.kg}^{-1}_{\text{cat.h}^{-1}}$) utilizada foi maior do que aqueles encontrados na literatura, 1.500 e 3.600 $\text{mL.g}^{-1}_{\text{cat.h}^{-1}}$ (CAI *et al.*, 2015; XIE *et al.*, 2015).

Ao analisar a influência da temperatura sobre os catalisadores, nota-se que o aumento da temperatura para 300 °C favoreceu a síntese dos compostos ($\text{C}_1\text{-C}_4$).

A fim de avaliar o efeito da velocidade espacial sobre a conversão do CO em produtos C₂-C₄, foram realizados ensaios com diferentes massas de catalisador. A Tabela 10 apresenta os resultados destes testes catalíticos para o catalisador 10Cu5Zn/V-Al PILC. É importante ressaltar que este catalisador foi avaliado por ter se mostrado o mais ativo na síntese direta do DME quando comparado com o catalisador 5Cu5Zn/V-Al PILC. Observa-se que o aumento da massa de catalisador favoreceu a síntese dos compostos C₂-C₄, tais como: eteno, propileno e butano, e diminuiu a seletividade para o metano. Além disso, observa-se que o aumento da massa do catalisador não mostrou nenhuma influência na síntese do metanol. É importante ressaltar que este catalisador apresentou maior densidade de sítios ácidos de caráter forte (Tabela 8), o que favoreceu as maiores seletividades para os compostos (C₂-C₄).

Tabela 10: (%) Conversão do CO (X) e seletividade dos produtos obtidos durante a hidrogenação do CO em função da massa do catalisador 10Cu5Zn/V-AlPILC em diferentes temperaturas.

Massa de catalisador	T °C	X(CO)	Seletividade (%)						
			CO ₂	CH ₄	C ₂ H ₄	C ₃	DME	CH ₃ OH	C ₄ H ₁₀
200	250	5,5	26,7	47,6	9,2	7,8	2,5	5,0	1,2
	300	7,0	23,8	47,5	13,8	9,5	0,6	2,5	2,3
300	250	6,0	31,9	35,1	13,2	11,1	1,2	5,0	2,5
	300	9,0	23,4	37,5	17,2	13,3	0,9	2,5	5,2
400	250	7,0	42,7	27,5	12,2	8,6	1,6	4,7,	2,7
	300	10,0	21,0	38,1	19,0	13,5	1,0	2,5	4,9

Fonte: Autoria própria

Em relação às reações de hidrogenação com CO₂, pode-se observar a conversão deste, bem como a seletividade dos catalisadores CuZn/V-Al PILC e do suporte 5Zn/V-Al PILC em função da temperatura de reação (Figura 29). A conversão do CO₂ aumentou em função da temperatura. Já em relação ao aumento do teor de Cu presente nos catalisadores, observa-se que não ocorreu um aumento significativo na conversão do CO₂, mas diferentes seletividades para os produtos obtidos. Além disso, observa-se que os principais produtos obtidos para os catalisadores de CuZn/V-Al PILC foram: CH₃OH, DME, CH₄ e CO.

Em relação ao suporte 5Zn/V-Al PILC (Figuras 29 (B)) observa-se que ele apresentou uma baixa atividade para a conversão do CO₂ em produtos. Sendo, o metano e metanol os principais produtos obtidos. Essa pequena conversão do CO₂ relaciona-se com a presença do Fe na matriz do suporte somada com as condições reacionais como: temperatura e pressão.

Ao analisar os produtos da reação dos catalisadores, percebe-se que a presença do CuZn diminuiu a seletividade para a síntese de metano (Figura 29). Essas reações ocorrem em paralelo e em competição com a síntese do metanol/DME. Além disso, o aumento do teor de cobre favoreceu a conversão do CO₂ (Figura 29 (D)).

Durante a hidrogenação do CO₂ sobre os sítios hidrogenantes, duas reações em competição podem ocorrer: a síntese do metanol (Equação 8) e a reversa da *Shift* (Equação 6) (BEHRENS, 2014; BONURA *et al.*, 2014; TOYIR *et al.*, 2001). Além dessas reações, também pode ocorrer a reação de metanação (Equação 33) (WANG *et al.*, 2011), já que ela é termodinamicamente favorável nestas condições.

A síntese direta do DME ocorre conforme a Equação 9 e na presença de um catalisador bifuncional, sendo diretamente relacionada com a força dos sítios ácidos e hidrogenantes presentes no catalisador sólido. Ao analisar a seletividade da reação para a síntese do DME, observa-se que os catalisadores não foram muito seletivos. A baixa seletividade para o DME pode ser atribuída pela baixa densidade total dos sítios ácidos de Lewis e Brønsted (próxima de 0,16 μmol.g⁻¹) (Figura 25 e Tabela 8) quando comparado com a literatura (900 μmol.g⁻¹) (ORDOMSKY *et al.*, 2014). Outra possibilidade é a adsorção das moléculas de água sobre os sítios ácidos de Lewis (TAKEGUCHI *et al.*, 2000; WITOON *et al.*, 2015), além disso, a elevada velocidade espacial (20.000 L.kg⁻¹_{cat}.h⁻¹) utilizada quando comparado com os valores da literatura pode ter desfavorecido a síntese do DME (3.600 cm³.g⁻¹_{cat}.h⁻¹) (ORDOMSKY *et al.*, 2014). Segundo a literatura, ocorre uma diminuição da seletividade para o DME em função do aumento da velocidade espacial (BONURA *et al.*, 2014). Portanto, maiores tempo de contato podem favorecer a conversão do metanol em DME.

O aumento da temperatura favoreceu a conversão do CO_2 , porém, também favoreceu as sínteses do metano, CO e hidrocarbonetos $\text{C}_2\text{-C}_4$ (na forma de traços). Em relação às seletividades para o metanol e DME, observa-se que os catalisadores foram mais seletivos na temperatura de 250 °C, sendo o catalisador 10Cu5Zn/V-Al PILC, o mais seletivo. A elevada seletividade para o metanol nesse catalisador pode ser atribuída à maior área metálica e à presença da maior relação de Cu^+/Cu^0 (Tabelas 7 e 9) (TOYIR *et al.*, 2001).

Figura 29: Teste catalítico da hidrogenação do CO_2 dos catalisadores: (A) Conversão versus temperatura, (B) 5Zn/V-Al PILC, (C) 5Cu5Zn/V-Al PILC e (D) 10Cu5Zn/V-Al PILC.

Fonte: Autoria própria

5.2.4 Conclusão parcial

O catalisador com o maior teor de cobre, 10Cu5Zn/V-Al PILC, foi o mais ativo em ambas reações de hidrogenação: CO e CO₂. Essa atividade pode ser atribuída à maior área metálica e à maior quantidade de espécies Cu⁺ e Cu⁰.

O aumento da massa de catalisador na hidrogenação do CO favoreceu a síntese de compostos C₂-C₄.

Os catalisadores na hidrogenação do CO₂ foram mais seletivos para DME quando comparados a hidrogenação do CO.

5.3 Catalisadores Cu-X/V-Al PILC (X=Ce ou Nb)

5.3.1 Considerações iniciais

Neste item, serão apresentados as caracterizações e os testes catalíticos dos catalisadores bifuncionais: 10%Cu5%Ce/V-Al PILC, 10%Cu5%Nb/V-Al PILC e 10%Cu/V-Al PILC. Os óxidos dos metais Nb e Ce foram escolhidos para avaliar o efeito de um aditivo ácido e de um básico na composição do catalisador, somado a contribuição das suas propriedades redox em interação com o cobre. Os materiais foram caracterizados por MEV, EDX, DRX *ex situ*, DRX *in situ*, RTP-H₂, fisissorção de nitrogênio, TPD-N₂O, XANES, FTIR-Py e DTP-NH₃.

5.3.2 Objetivo

Avaliar o efeito de diferentes aditivos nas reações de hidrogenação do CO e CO₂ para produtos C₂-C₄ em uma única etapa.

5.3.3 Resultados e Discussão

Os difratogramas de raios X dos catalisadores após-impregnação de Cu, Ce e Nb estão apresentados na Figura 30. Todos os catalisadores apresentaram picos de difração referentes à estrutura monoclinica do CuO (JCPDS 89-2530) (HUANG *et al.*, 2013) e picos de difração referentes à fase montmorilonita (Mt) e quartzo (Qz). Em relação ao catalisador com Ce, ele apresentou também picos de difração em $2\theta = 28,7^\circ$, $33,1^\circ$ e $47,5^\circ$, referentes a estrutura fluorita de face cúbica centrada (fcc) do CeO₂ (JCPDS 81-0792) (MARCOS; LUCRÉDIO; ASSAF, 2014). Em relação ao catalisador contendo Nb, não foi possível identificar nenhuma fase cristalina referente a este óxido. Embora nenhuma fase cristalina referente ao Nb₂O₅ foi identificada na Figura 30 (A), observa-se um deslocamento do pico de difração referente ao óxido de cobre para maiores ângulos de Bragg (Figura 30 (B)). Este fato indica que o óxido de Nb (raio iônico 0,69 Å) pode ter se inserido na rede cristalina do CuO (raio iônico 0,73 Å), formando assim a solução sólida Cu_xNb_{1-x} (ABAD *et al.*, 2015; BOTCHAROVA *et al.*, 2003).

Figura 30: Difratogramas de raios X dos catalisadores bifuncionais de CuX/V-Al PILC: (A) na região de 2θ entre 10° a 80° (B) na região de 2θ entre 34° a 40° .

Fonte: Autoria própria

A Tabela 11 apresenta a composição química porcentual média dos elementos impregnados presentes nas amostras com o respectivo desvio padrão; área superficial total ($S_{B.E.T}$); área de microporos (S_{t-plot}) e volume de microporos (V_{t-plot}).

Na análise de EDX, observa-se que os valores teóricos da composição mássica dos elementos impregnados (Cu-X, X= Ce ou Nb) estão próximos dos valores reais. Além disso, todos os desvios padrões foram menores que 1, apresentando assim uma porcentagem real próxima da esperada e com dispersão uniforme. Na análise textural, observa-se que a presença dos elementos impregnados sobre o suporte, V-Al PILC, diminuiu a área superficial total, a área de microporos e o volume de microporos ($245 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, $181 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ e $0,093 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$, respectivamente). Esse decréscimo na área superficial específica e no volume de microporos pode ser atribuído pela cobertura de alguns poros da matriz através da deposição de pequenas partículas dos elementos impregnados. Dentre eles, o catalisador CuCe/V-AL PILC foi o que apresentou maior área superficial específica e volume de microporos nessa série de catalisadores.

Tabela 11: Dados relativos à composição química, área superficial total ($S_{B.E.T}$); área de microporos (S_{t-plot}) e volume de microporos (V_{t-plot}) dos catalisadores CuX/V-Al PILC

Amostra	Cu	Ce	Nb	$S_{B.E.T}$ ($m^2.g^{-1}$)	S_{t-plot} ($m^2.g^{-1}$)	V_{t-plot} ($cm^3.g^{-1}$)
		%				
CuCe/V-Al PILC	10,2 ± 0,2 (10)	5,4 ± 0,4(5)	-	121	66	0,035
CuNb/V-Al PILC	10,1 ± 0,7 (10)	-	4,4 ± 0,17(5)	67	30	0,016
Cu/V-Al PILC	10,3 ± 0,1 (10)	-	-	52	21	0,011

Fonte: Autoria própria ± desvio padrão () valor teórico

A Tabela 12 apresenta a área superficial metálica (ASM) e a dispersão do cobre (D). Observa-se que o catalisador CuCe/V-Al PILC também apresentou a maior área superficial metálica e a maior dispersão do cobre dentre os materiais estudados, o que indica que a presença do Ce favoreceu uma maior dispersão do cobre sobre o suporte.

Tabela 12: Área superficial metálica (ASM) e dispersão do cobre (D) dos catalisadores CuX/V-Al PILC

Amostra	ASM ($m^2.g^{-1}$)	D (%)
CuCe/V-Al PILC	38	62
CuNb/V-Al PILC	32	53
Cu/V-Al PILC	17	28

Fonte: Autoria própria

Os sítios ácidos dos catalisadores foram caracterizados por espectroscopia de FTIR após a adsorção de piridina gasosa e através da dessorção de amônia a temperatura programada (Figuras 31 e 32 e Tabela 13).

A Figura 31 apresenta três bandas (A, B e C) características de piridina adsorvida em sítios ácidos para todas as amostras. A banda A está associada à acidez de Lewis ($\nu Py N$). A banda B pode ser referente à combinação de diferentes modos de adsorção: Lewis, Brønsted e ligações com hidrogênio. Já a banda C está associada com a interação da piridina adsorvida com os sítios de Brønsted ($\nu Py NH^+$) (PU *et al.*, 2012; SHIMIZU *et al.*, 2008). Observa-se que o catalisador CuCe/V-Al PILC quando comparado com outros catalisadores apresentou a banda de Lewis mais intensa (Figura 31 (A)).

Figura 31: Espectros de FTIR com piridina adsorvida dos catalisadores bifuncionais de CuX/V-Al PILC.

Fonte: Autoria própria

Ao analisar os perfis de DTP-NH₃ (Figura 32) e a densidade quantitativa dos sítios ácidos (Tabela 13), observa-se que os catalisadores apresentaram a seguinte ordem de acidez total: CuNb/V-Al PILC > Cu/V-Al PILC > CuCe/V-Al PILC, com sítios ácidos fortes, moderados e fracos. Além disso, observa-se que, após a impregnação dos óxidos de Cu, Nb e ou Ce sobre a argila pilarizada (V-Al PILC), houve uma diminuição da densidade dos sítios ácidos e a área superficial específica (Tabelas 13 e 11, respectivamente). Isso indica que os óxidos adicionados recobriram uma parte dos sítios ácidos presentes no suporte (MARCOS; LUCRÉDIO; ASSAF, 2014; MARCOS *et al.*, 2016)

A presença do Nb favoreceu o aumento da densidade total de sítios ácidos. Isso pode ser devido à elevada acidez do Nb₂O₅. Já a adição de CeO₂ diminui a densidade total dos sítios ácidos devido a sua característica básica.

Figura 32: Perfis de DTP-NH₃ dos catalisadores bifuncionais de CuX/V-Al PILC.

Fonte: Autoria própria

Tabela 13: Análise quantitativa dos perfis de DTP-NH₃ dos catalisadores bifuncionais CuX/V-Al PILC

Catalisador	Força	T (°C)	Densidade dos sítios ácidos (μmol.g ⁻¹)	
			Parcial	Total
CuCe/V-Al PILC	Fraco	210	0,036 (24%)	0,14
	Médio	295	0,021 (14%)	
	Forte	620	0,044 (30%)	
	Forte	830	0,046 (32%)	
CuNb/V-Al PILC	Fraco	205	0,025 (14%)	0,18
	Médio	350	0,030 (17%)	
	Forte	625	0,067 (39%)	
	Forte	825	0,054 (31%)	
Cu/V-Al PILC	Fraco	210	0,030 (20%)	0,15
	Médio	370	0,024 (16%)	
	Forte	620	0,043 (28%)	
	Forte	820	0,054 (36%)	

Fonte: Autoria própria

A Figura 33 apresenta os perfis de RTP-H₂ dos catalisadores CuX/V-Al PILC. Os catalisadores CuCe/V-Al PILC e Cu/V-Al PILC apresentaram uma intensa redução do CuO para Cu⁰ na temperatura de 300 °C. Isso indica que a presença do

Ce não favoreceu a redução do Cu para menores temperaturas e que o Cu^{2+} está interagido com o Ce^{4+} . Além desses picos, o catalisador com Ce apresentou uma redução na região de 445°C-650 °C característicos da redução da CeO_2 superficial (Figura 33), que corresponde a redução do óxido de cério não estequiométrico (MARCOS; LUCRÉDIO; ASSAF, 2014; OLIVEIRA; BITENCOURT; PASSOS, 2013).

O catalisador CuNb/V-Al PILC apresentou duas reduções referentes ao CuO para Cu^0 em 270 °C e 300 °C. O primeiro pico de redução, pode ser referente à redução superficial do Cu interagido com o suporte (V-Al PILC). Já o segundo pico de redução, pode ser referente à redução do Cu interagido com o Nb, devido a formação da solução sólida, conforme sugerido através das análises de DRX (Figura 30). Além da redução do Cu, também foi observado a redução do óxido de Nb interagido com o suporte em 430 °C referente à redução superficial do Nb_2O_5 (WOJCIESZAK *et al.*, 2006). Além dessas reduções, todos os catalisadores apresentaram as reduções referentes ao óxido de ferro presente na composição da argila, porém de menor intensidade, o que dificulta a visualização desses picos.

Figura 33: A) Perfis de RTP- H_2 dos catalisadores bifuncionais de CuX/V-Al PILC e do suporte V-Al PILC e B) Perfis de RTP- H_2 do catalisador CuNb/V-Al PILC e da amostra 5%Nb/V-Al PILC na região entre 200 °C e 400 °C.

Fonte: Autoria própria

A Figura 34 apresenta os difratogramas de raios X *in situ* dos catalisadores bifuncionais de CuX/V-Al PILC antes e após a redução.

Observa-se para todos os catalisadores antes da redução apenas a presença dos picos em $2\theta = 35,5^\circ$ e $38,7^\circ$, referentes a estrutura monoclinica do CuO (JCPDS 89-2530) (HUANG *et al.*, 2013). E, após a redução, percebe-se a presença da estrutura cúbica de face centrada do Cu⁰ para todos os catalisadores (JCPDS 4-0835) (RITTERMEIER *et al.*, 2009), juntamente com um pico de baixa cristalinidade, na região de $2\theta = 35^\circ$ a 39° , referente à fase da montmorilonita (Figura 30). Ao comparar com os difratogramas dos catalisadores em função da temperatura de redução, observa-se que a presença do Nb favoreceu a redução do Cu em uma menor temperatura (270 °C). Esse dado está de acordo com os dados de TPR apresentado (Figura 33).

Figura 34: Difratogramas de raios X *in situ* dos catalisadores: A) CuCe/V-Al PILC, B) CuNb/V-Al PILC e C) Cu/V-Al PILC.

Fonte: Autoria própria

A Figura 35 apresenta os espectros *in situ* XANES próximos à borda K-Cu em comparação com os padrões de CuO, Cu₂O e com a folha de Cu. A quantificação das espécies de cobre presente nos catalisadores está apresentada na Tabela 14.

O espectro do padrão CuO é caracterizado por uma fraca pré-borda de absorção atribuída a uma transição dipolo-proibido de 1s para o orbital 3d na região de 8984 eV e um pico de absorção mais forte a 8996 eV devido a transição 1s-4p do Cu^{+2} , que ocorre nesta banda de absorção (linha branca). O espectro do padrão do Cu_2O apresenta um intenso pico em 8991 eV atribuído a uma transição dipolo-proibido de 1s para o orbital 3p. Diferentemente, o espectro de XANES coletado com folha de cobre exibe uma banda de absorção a 8979 eV (Cu^0 , transição eletrônica 1s-4p), duas bandas 8993 e 9003 eV e não apresenta a linha branca e (CAI *et al.*, 2015; SUN *et al.*, 2012).

Observando o espectro de XANES a temperatura ambiente das amostras de CuX/V-Al PILC, há uma pré-borda em aproximadamente 8984 eV, enquanto que o principal pico é observado em aproximadamente 8994 eV, características estas muito similares as do espectro do CuO de referência. Porém, a pré-borda apresentada nas amostras está levemente diferente da fase CuO, demonstrando que o Cu^{2+} presente nestes catalisadores tem um ambiente químico diferente da referência CuO (SUN *et al.*, 2012).

Ao analisar os catalisadores após a redução, tem-se que a ordem local do Cu na temperatura de redução estudada é composta por uma mistura de fases: CuO Cu_2O e Cu^0 , permanecendo a fase Cu^0 em maior quantidade. Esses dados estão apresentados na Tabela 14. Além disso, observa-se que os catalisadores com Ce e Nb apresentaram maiores quantidades de Cu^+ quando comparado com o catalisador sem o aditivo, Cu/V-Al PILC.

Figura 35: Espectros XANES próximos à borda K do Cu dos catalisadores de CuX/V-Al PILC e padrões: a) CuO padrão, b) amostra a temperatura ambiente, c) Cu₂O padrão, d) amostra sob atmosfera de H₂ a 300 °C/1h e e) Cu⁰ padrão.

Fonte: Autoria própria

Tabela 14: Quantificação das espécies de Cu presente nos catalisadores bifuncionais CuX/V-AlPILC na borda K-Cu sob atmosfera de H₂/1h a 300 °C

Catalisador	% Molar na Borda K do cobre			QF
	CuO (%)	Cu ₂ O (%)	Cu ⁰ (%)	
CuCe/V-Al PILC	1,1 ± 1,2	27,4 ± 2,0	73,5 ± 1,6	3,1
CuNb/V-Al PILC	-	28,9 ± 2,0	71,1 ± 2,0	5,0
Cu/ V-Al PILC	7,1 ± 1,1	22,8 ± 1,8	67,0 ± 1,4	2,6

Fonte: Autoria própria

A Figura 36 apresenta os resultados catalíticos da hidrogenação do CO nas temperaturas de 250 °C e 300 °C para os catalisadores de Cu/V-Al PILC, CuCe/V-Al PILC e CuNb/V-Al PILC. Observa-se que os principais produtos obtidos para todos os catalisadores foram C₁, C₂⁼, C₃⁼, C₄, DME, CO₂ e CH₃OH nas duas temperaturas avaliadas.

A presença de apenas compostos de cadeia curta (C_1 - C_4) está explicada no item 5.2.3. Ao analisar a distribuição de poros do suporte (V-Al PILC), nota-se que a curva de distribuição de poros do suporte está centrada em 20 Å (Figura 16(B)). Isso pode justificar a formação dos compostos menores que C_5 e a elevada formação de metano.

Em relação à conversão do CO em função da temperatura, percebe-se que o aumento da temperatura favoreceu um pequeno aumento na conversão do CO em produtos (C_1 - C_4). Os catalisadores contendo Ce e Nb apresentaram maiores valores de conversão quando comparados com o catalisador Cu/V-Al PILC. Isso pode ser devido à elevada área superficial metálica e dispersão do cobre presente nesses catalisadores, CuCe/V-Al PILC e CuNb/V-Al PILC, quando comparado com o catalisador de Cu/V-Al PILC (Tabela 12). Sendo assim, a maior conversão do CO é atribuído a maior área superficial metálica e a presença das espécies Cu^+/Cu^0 presentes nos catalisadores contendo Ce e Nb quando comparados com o catalisador Cu/V-Al PILC. Esses dados estão de acordos com os resultados de área metálica e da quantificação da espécie Cu^+ através das análises de TPD- N_2O e XANES, Tabelas 12 e 14, respectivamente.

A síntese dos compostos C_1 , C_2^- , C_3^- , C_4 e CO_2 durante a hidrogenação do CO já foi discutida no item 5.1.3.

A síntese direta do DME ocorre conforme as Equações 4-7 e na presença de um catalisador bifuncional, sendo diretamente relacionada com a força dos sítios ácidos e hidrogenantes presentes no catalisador sólido. Ao analisar a seletividade da reação para a síntese do DME, observa-se que os catalisadores avaliados não foram muito seletivos. A baixa seletividade para o DME é atribuída à baixa densidade total dos sítios ácidos de Lewis e Brønsted (Figura 32 e Tabela 13). Os valores de densidade total de sítios ácidos apresentados pelos catalisadores estão bem abaixo dos catalisadores apresentados na literatura com uma boa seletividade para DME ($900 \mu mol.g^{-1}$) (ORDOMSKY *et al.*, 2014). Outra possível explicação para esse fato é a elevada velocidade espacial aqui utilizada, $20.000 L.Kg^{-1}_{cat}.h^{-1}$, durante os ensaios catalíticos quando comparado com os valores da literatura, 1.500 e 3.600 $mL.g^{-1}_{cat}.h^{-1}$ (XIE *et al.*, 2015)(CAI *et al.*, 2015). Ao comparar os catalisadores para a síntese do DME, observa-se que o catalisador CuCe/V-AlPILC apresentou maior seletividade (Figura 36 (B)).

Analisando-se o efeito da temperatura de reação sobre os produtos da reação com os diferentes catalisadores, vê-se uma relação direta entre o aumento da temperatura de reação e o favorecimento das reações para síntese de moléculas C_1 - C_4 , para os catalisadores Cu/V-Al PILC e CuNb/V-Al PILC. Já na reação com o catalisador de CuCe/V-Al PILC, a elevação da temperatura favoreceu a síntese de C_2 - C_4 e CO_2 diminuindo a seletividade para o metano. Isso indica que a presença do Ce favoreceu a propagação da cadeia dos hidrocarbonetos.

Figura 36: Teste catalítico da hidrogenação do CO dos catalisadores: (A) Cu/VAl PILC, (B) CuCe/V-Al PILC e (C) CuNb/V-Al PILC.

Fonte: Autoria própria

A Figura 37 apresenta os resultados catalíticos da hidrogenação do CO_2 nas temperaturas de 250 °C e 300 °C para os catalisadores de Cu/V-Al PILC, CuCe/V-Al PILC e CuNb/V-Al PILC. Os produtos obtidos, CH_3OH , DME, CH_4 e CO, foram os mesmos nas diferentes temperaturas de reação, porém com diferentes seletividades. Em relação à conversão do CO_2 para os catalisador CuX/V-Al PILC, nota-se que ela aumentou com o aumento da temperatura para todos os

catalisadores. Sendo, o catalisador CuNb/V-Al PILC o que apresentou as maiores conversões do CO₂ em ambas as temperaturas quando comparado com os catalisadores CuCe/V-Al PILC e Cu/V-Al PILC (Figura 37 (A)).

Ao analisar os produtos da reação, observa-se que a presença do Ce ou Nb, interagidos com o catalisador de cobre, favoreceu a conversão do CO₂, além de diminuir a ocorrência de reações paralelas, tais como a síntese do metano e do CO com o aumento da temperatura. A formação do CO ocorre através da reversa da *Shift* (Equação 6) e, em competição, com a síntese do metanol (Equação 8) (BEHRENS, 2014; BONURA *et al.*, 2014; TOYIR *et al.*, 2001). Além dessas reações, também pode ocorrer à reação de metanação (Equação 33) (WANG *et al.*, 2011), uma vez que ela é termodinamicamente favorável.

Em relação à seletividade para o metanol e o DME, os catalisadores foram mais seletivos na temperatura de 250 °C, e os catalisadores CuCe/V-Al PILC e CuNb/V-Al PILC merecem destaque. A elevada seletividade para o metanol desses catalisadores pode ser atribuída à área metálica e a presença da maior relação de Cu⁺/Cu⁰ (Tabelas 12 e 14) (TOYIR *et al.*, 2001) quando comparado com o catalisador Cu/V-Al PILC. Em relação à seletividade para o DME na temperatura de 250 °C, observa-se que o catalisador CuCe/V-Al PILC foi o mais seletivo.

O aumento da temperatura favoreceu a conversão do CO₂ em metano para todos os catalisadores avaliados.

Figura 37: Teste catalítico da hidrogenação do CO_2 dos catalisadores: (A) Conversão do CO_2 versus temperatura, (B) Cu/V-Al PILC, (C) CuCe/V-Al PILC e (D) CuNb/V-Al PILC seletividade dos produtos obtidos.

Fonte: Autoria própria

5.3.4 Conclusão parcial

Os catalisadores avaliados foram ativos em ambas as reações: hidrogenação do CO e CO_2 , porém com diferente distribuição dos produtos.

A baixa seletividade para o DME em ambas as reações relacionou-se com a baixa densidade total de sítios ácidos fracos nos catalisadores bifuncionais e devido à elevada velocidade espacial.

O catalisador CuCe/V-Al PILC foi o mais ativo em ambas as reações de hidrogenação (CO e CO_2) e o mais seletivo para DME na reação de hidrogenação do CO_2 .

A hidrogenação do CO_2 foi mais seletiva para DME do que a hidrogenação do CO. Já a hidrogenação do CO foi mais seletiva para compostos hidrocarbonetos C_1 - C_4 .

5.4 Catalisadores bimetálicos de Cu-Fe/V-Al PILC e Cu-Co/V-Al PILC

5.4.1 Considerações iniciais

Neste item serão apresentados as caracterizações e os testes catalíticos dos catalisadores 10%Cu5%Fe/V-Al PILC e 10%Cu5%Co/V-Al PILC. Os materiais foram caracterizados por MEV, EDX, DRX, RTP-H₂, fisissorção de nitrogênio, TPD-N₂O, FTIR-Py e XPS.

O ferro e o cobalto foram selecionados por serem os metais comumente usados em catalisadores para a síntese de Fischer-Tropsch. Sendo assim, a adição desses metais aos catalisadores contendo cobre pode favorecer a formação de compostos C₂-C₄.

5.4.2 Objetivo

Avaliar o efeito dos diferentes sítios ativos metálicos nas reações de hidrogenação do CO e CO₂ para produtos C₂-C₄ em uma única etapa.

5.4.3 Resultados e Discussão

Os difratogramas dos catalisadores após a impregnação de Cu, Fe e Co estão apresentados nas Figuras 38 e 39.

O catalisador CuFe/V-Al PILC apresentou os picos de difração referentes à estrutura monoclínica do CuO (JCPDS 89-2530) (HUANG *et al.*, 2013) e picos de difração referentes a fase montmorilonita (Mt) e quartzo (Qz). Em relação à presença de Fe, observa-se que o pico principal do Fe₃O₄ (JCPDS 03-0863) está na mesma posição do pico de difração referente à estrutura monoclínica do CuO (ZHANG *et al.*, 2014). Além disso, observa-se na Figura 38 (B) um pequeno deslocamento do pico de difração principal referente ao CuO para maiores ângulos de Bragg, sugerindo que parte do Cu pode ter interagido com o Fe formando assim uma solução sólida entre o Cu e o Fe, raio iônico do cobre (II) - 0,79 Å e o raio iônico do ferro (II) - 0,78 Å (EL-MOLLA *et al.*, 2015; LIU *et al.*, 2001).

Figura 38: (A) Difrátogramas de raios X do catalisador CuFe/V-Al PILC e (B) Difrátograma de raios x dos catalisadores CuFe/V-Al PILC e CuCo/V-Al PILC na região de 2θ entre 35° a 40° .

Fonte: Autoria própria

O catalisador CuCo/V-Al PILC apresentou os picos de difração referentes a estrutura monoclinica do CuO (JCPDS 89-2530) (HUANG *et al.*, 2013) e picos de difração referentes a fase montmorilonita (Mt) e quartzo (Qz). Além desses picos, também foi observado a presença de picos referente à estrutura do tipo espinélio do Co_3O_4 (JCPDS 42-1467) (MO *et al.*, 2012; NAFRIA *et al.*, 2016; ZENG *et al.*, 2013). Além disso, também foi observado um deslocamento do pico principal referente à estrutura monoclinica do CuO para maiores ângulos de Bragg, o que sugere a formação de uma solução sólida entre o cobre e o cobalto (raio iônico Co (II) $0,72\text{\AA}$).

Figura 39: Difratomogramas de raios X do catalisador CuCo/V-Al PILC.

Fonte: Autoria própria

A Tabela 15 apresenta a composição química porcentual média dos elementos impregnados presentes nas amostras e o respectivo desvio padrão; a área superficial total ($S_{B.E.T}$); a área de microporos (S_{t-plot}) e o volume de microporos (V_{t-plot}). Observa-se que os teores de Cu, Fe e Co adicionados estão próximos dos valores nominais. Além disso, todos os desvios foram menores que 1, apresentando assim uma porcentagem real próxima da esperada e com dispersão uniforme.

Na análise textural, observa-se que a presença dos elementos impregnados sobre o suporte V-AL PILC diminuiu a área superficial total, a área de microporos e o volume de microporos da matriz, V-AIPILC, ($245 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, $181 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ e $0,093 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$, respectivamente). Esse decréscimo na área superficial específica e no volume de microporos pode ser atribuído pela cobertura de alguns poros da matriz através da deposição de pequenas partículas dos elementos impregnados. Dentre eles, o catalisador CuCo/V-AL PILC foi o que apresentou maior área superficial específica e volume de microporos.

Tabela 15: Área superficial total ($S_{B.E.T}$), Área de microporos (S_{t-plot}) e volume de microporos (V_{t-plot}) dos catalisadores bimetalícos

Amostra	Cu	Fe	Co	$S_{B.E.T}$ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	S_{t-plot} ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	V_{t-plot} ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)
	%					
CuFe/V-Al PILC	10,2±0,4(10)	4,9±0,8 (5)	-	107	47	0,024
CuCo/V-Al PILC	9.9±0.7(10)	-	4.8±0.4(5)	165	91	0.053

Fonte: Autoria própria

A Figura 40 apresenta as isotermas de adsorção de N_2 e a distribuição de tamanho de poros dos catalisadores CuFe/V-Al PILC e CuCo/V-Al PILC. Os catalisadores apresentaram uma isoterma de adsorção de N_2 correspondente a uma isoterma do tipo II, com ciclo de histerese para P/P_0 maiores que 0,4. Sendo típico de materiais argilosos (TIRELI *et al.*, 2014). Ao comparar as isotermas dos catalisadores, observa-se que o a presença do cobalto em relação ao ferro levou a um aumento considerável para $P/P_0 = 0,2$ de 1,6x maiores na quantidade de N_2 adsorvido.

Ao analisar a distribuição de tamanhos de poros dos catalisadores (Figura 40 (B)), observa-se que ambos apresentaram uma maior frequência de poros em torno de 20 Å.

Figura 40: (A) Isotermas de adsorção-dessorção de N_2 e (B) Curvas de distribuição de tamanho de poros dos catalisadores bimetálicos de Cu-Fe e Cu-Co suportados em V-Al PILC.

Fonte: Autoria própria

A Tabela 16 apresenta a área superficial metálica (ASM) e dispersão do cobre (D) referentes aos catalisadores CuFe/V-Al PILC e CuCo/V-Al PILC. O catalisador CuCo/V-Al PILC apresentou a maior área superficial metálica e a maior dispersão do Cu quando comparado com o catalisador CuFe/V-Al PILC. Esses dados estão de acordo com os dados de área total específica (Tabela 16).

Tabela 16: Área superficial metálica (ASM) e dispersão do cobre (D_{Cu}) das amostras de CuCo/V-Al PILC e CuFe/V-Al PILC

Amostra	$ASM (m^2.g^{-1})$	$D (%)$
CuCo/V-Al PILC	55	53
CuFe/V-Al PILC	31	33

Fonte: Autoria própria

As Figuras 41 e 42 apresentam as micrografias de MEV das amostras de CuFe/V-Al PILC e CuCo/V-AlPILC, juntamente com os seus respectivos mapeamentos por EDS. Através da análise destas imagens (região clara), observa-se que os elementos constituintes da argila apresentam-se bem dispersos por toda região nas diferentes amostras. Ao analisar o Cu presente nos catalisadores, observa-se que o Cu presente no catalisador CuCo/V-Al PILC está mais disperso do que no catalisador CuFe/V-Al PILC. Esses dados estão em acordo com a dispersão metálica do cobre apresentada na Tabela 16. Ao analisar o Fe e o Co, presente nos catalisadores, observa-se que ambos também estão bem dispersos sobre cada suporte.

Figura 41: Micrografias representativas com mapeamento do catalisador CuFe/V-Al PILC.

Fonte: Autoria própria

Figura 42: Micrografias representativas com mapeamento do catalisador CuCo/V-Al PILC.

Fonte: Autoria própria

As Figuras 43-45 apresentam os perfis de RTP-H₂ e o DRX dos catalisadores: CuCo/V-Al PILC e CuFe/V-Al PILC antes e após a redução com hidrogênio. Na Figura 43, é apresentado novamente o perfil de redução do catalisador Cu/V-Al PILC para fins comparativos.

Figura 43: Perfis de RTP-H₂ dos catalisadores bimetálicos.

Fonte: Autoria própria

O catalisador CuCo/V-Al PILC apresentou um pico intenso de redução em cerca de 300 °C, que pode ser atribuído a redução do CuO para Cu⁰ somado com a redução do Co₃O₄ superficial para Co⁰. De acordo com a Figura 44, após a redução do catalisador com hidrogênio na temperatura de 300 °C, os picos referentes às fases CuO e Co₃O₄ desaparecem. Isso sugere que nessa temperatura o cobre e o cobalto foram reduzidos para Cu⁰ e Co⁰, respectivamente. Além desse pico, também foi observado uma redução na região entre 400 °C e 700 °C que se relaciona com a redução do Fe presente na composição da argila e com a redução do óxido de cobalto presente no *bulk* do catalisador.

Figura 44: (A) Difratogramas de raios X do catalisador CuCo/V-Al PILC (a) antes e (b) após a redução com H₂ a 300 °C/1h (B) Perfil de RTP-H₂ do catalisador na região de 200 - 400 °C.

Fonte: Autoria própria

O catalisador CuFe/V-Al PILC apresentou dois picos intensos de redução nas temperaturas de 220 °C e 280 °C, que podem ser atribuídos a redução do óxido de cobre para Cu⁰ e com a redução da hematita para magnetita respectivamente. Ao analisar o difratograma de raios X do catalisador após a redução com H₂ na temperatura de 220 °C (Figura 45 (A)), percebe-se que o CuO foi totalmente reduzido para Cu⁰, evidenciado através dos picos de difração referentes ao Cu⁰. Em relação à redução da fase α-Fe₂O₃, nesta temperatura não foi possível afirmar se ocorreu a sua redução para Fe₂O₄. Ao analisar o difratograma de raios X deste catalisador após a redução na temperatura de 280 °C (Figura 45 (A)), nota-se que o

difratograma foi semelhante ao anterior. Porém, segundo a literatura, a fase $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ é reduzida para Fe_3O_4 na temperatura próxima de 300 °C e, em seguida, transformando para Fe^0 em temperaturas maiores (WU *et al.*, 2012; XIAO *et al.*, 2012). Isso sugere que na temperatura de 280 °C pode ocorrer a redução do Fe(III) para Fe(II).

Figura 45: (A) Difratogramas de raios X do catalisador CuFe/V-Al PILC (a) antes da redução (b) após a redução com H_2 a 220 °C/1h e (c) após a redução com H_2 a 280 °C/1h e (B) Perfil de RTP- H_2 do catalisador na região de 200-400 °C.

Fonte: Autoria própria

Os sítios ácidos dos catalisadores foram caracterizados por espectroscopia de FTIR após a adsorção de piridina gasosa (Figura 46).

Na Figura 46 há a presença de duas bandas (A e B), relativas de piridina adsorvida em sítios ácidos para ambos os catalisadores. A banda A está associada à acidez de Lewis ($\nu\text{Py N}$). Já a banda B pode ser referente à combinação de diferentes modos de adsorção: Lewis, Brønsted e ligações com hidrogênio (PU *et al.*, 2012; SHIMIZU *et al.*, 2008). Observa-se que o catalisador CuCoV-Al PILC, quando comparado com o catalisador CuFe/V-Al PILC, apresentou a banda de Lewis mais intensa.

Figura 46: Espectros de FTIR com piridina adsorvida dos catalisadores: CuFe/V-AlPILC e CuCoV-AlPILC.

Fonte: Autoria própria

Na Figura 47, é apresentada a espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X do Cu (2p) para os catalisadores Cu/V-Al PILC, CuFe/V-Al PILC e CuCoV-Al PILC. O espectro do Cu (2p) deconvoluído para a amostra Cu/V-Al PILC, Figura 50 (A), é ajustado com dois pares de componentes spin-órbita a uma distância fixa de 19,8 eV e 19,5 eV, respectivamente. A energia característica da ligação em 933,09 eV (Cu 2p_{3/2}) corresponde ao estado de oxidação Cu (II) presente na estrutura do CuO (COLETTA *et al.*, 2016; SUN *et al.*, 2003). A energia característica da ligação centralizada em 935,16 eV (Cu 2p_{3/2}) corresponde ao Cu (II) presente na estrutura do Cu(OH)₂ (LEFEVRE *et al.*, 2000). A presença dessa fase pode ser explicada devido à interação do cobre com as hidroxilas (OH) presentes na estrutura da argila ou pode ser devido a uma hidratação do Cu na superfície do catalisador.

Na Figura 47 (B e C), é mostrado o espectro do Cu (2p) deconvoluído para as amostras CuCo/V-Al PILC e CuFe/V-Al PILC, respectivamente. De acordo com os espectros de XPS, observa-se o desaparecimento do par de componentes spin-órbita referente à fase Cu(OH)₂ na presença de Fe ou Co, além de um pequeno deslocamento para maiores valores de energia do par de componente spin-órbita do CuO. Esse deslocamento pode ser devido à interação do Cu com o Fe ou Co,

devido à formação da solução sólida, conforme sugerido pela análise de DRX (Figura 38 (B)).

Figura 47: Espectros de XPS dos catalisadores (A) Cu/V-AIPILC, (B) CuCo/V-AIPILC e (C) CuFeV-AIPILC na região do cobre (2p).

Fonte: Autoria própria

A Figura 48 apresenta os resultados catalíticos da hidrogenação do CO nas temperaturas de 250 °C e 300 °C para os catalisadores de CuCo/V-Al PILC e CuFe/V-Al PILC. Os principais produtos obtidos para todos os catalisadores foram os mesmos apresentados anteriormente nos itens 5.2.3 e 5.3.3, que são C_1 , C_2^- , C_3^- , C_4 , DME, CO_2 e CH_3OH para ambas as temperaturas avaliadas, mas com diferentes seletividades para os compostos C_2 - C_4 . Isto sugere que a síntese de Fischer-Tropsch é favorecida na presença do Fe e/ou Co, o que já era esperado, visto que estes dois metais são bastante utilizados como catalisadores para a síntese de FT. Outro ponto a ser levantado é a menor seletividade para o CO_2 em ambos os catalisadores quando comparados com os catalisadores apresentados nos itens 5.2.3 e 5.3.3. Segundo a literatura, catalisadores baseados em cobalto apresentam baixa seletividade para a reação *Shift* (Equação 6) (WANG *et al.*, 2015). Assim, o catalisador com Co quando comparado com o catalisador com Fe apresentou menor seletividade para o CO_2 .

Em relação às olefinas formadas (C_2^- e C_3^-), o catalisador com ferro apresentou maior seletividade para esses produtos quando comparado com o catalisador com cobalto. Esses dados estão de acordo com o trabalho de Pour e colaboradores (2009). A síntese das olefinas formadas é explicada através do mecanismo de formação do metanol/DME que pode ser convertido para olefinas através do processo MTO (*methanol to olefins*) (Equação 17) ou através da síntese de Fisher-Tropsch devido à presença do Co ou Fe (Equação 18).

Ao analisar a síntese do metanol sobre os catalisadores bifuncionais, nota-se que o catalisador CuFe/V-AlPILC apresentou uma seletividade maior para o metanol na temperatura de 250 °C quando comparado com o catalisador CuCo/v-AlPILC e semelhante ao catalisador 10CuZn/V-Al PILC, (Figura 28 (C)) do item 5.2.3, o qual tinha apresentado maior seletividade para o metanol dentre todos os catalisadores apresentados. Isso indica que a introdução do ferro no catalisador de cobre resultou em uma forte interação entre o Cu e o Fe que favoreceu a síntese do metanol.

Em relação à seletividade para o DME dos catalisadores bimetálicos (Figura 48), nota-se que a presença do ferro no catalisador de cobre também favoreceu a síntese para o DME quando comparado com os demais catalisadores estudados.

Em relação ao efeito da temperatura durante a hidrogenação do CO, pode-se inferir que o aumento da temperatura favoreceu a síntese dos compostos C_1 - C_4 para ambos os catalisadores. Porém, o catalisador CuFe/V-AlPILC também apresentou

um aumento na seletividade para o CO_2 com o aumento da temperatura. Em relação ao metanol e o DME, tem-se que as melhores atividades ocorreram a 250 °C para ambos os catalisadores (Figura 48).

Ao analisar a conversão do CO, percebe-se que o catalisador CuCo/V-Al PILC apresentou conversão semelhante ao catalisador CuF/V-Al PILC. Além disso, o catalisador CuCo/V-Al apresentou uma maior seletividade para metano, o que sugere que a maior área metálica (Tabela 16) apresentada para esse catalisador não favoreceu a conversão do CO em produtos desejados e, sim, para o metano.

Figura 48: Teste catalítico da hidrogenação do CO dos catalisadores bimetálicos: (A) CuCo/V-Al PILC e (B) CuFe/V-Al PILC.

Fonte: Autoria própria

A Figura 49 apresenta os resultados catalíticos da hidrogenação do CO_2 nas temperaturas de 250 °C e 300 °C para os catalisadores de CuCo/V-Al PILC e CuFe/V-Al PILC. Nota-se que os produtos obtidos durante a reação foram os mesmos já apresentados, CO, CH_4 , DME e CH_3OH . A ausência dos compostos C_2 - C_4 está de acordo com a literatura, pois a hidrogenação do CO_2 para metanol é mais favorável do que para a síntese de Fisher-Tropsch (SAEIDI; AMIN; RAHIMPOUR, 2014).

Em relação à conversão do CO_2 em função da temperatura, o catalisador CuFe/V-Al PILC apresentou maior conversão do CO_2 quando comparado com o catalisador CuCo/V-Al PILC. É importante ressaltar, que a maior conversão do CO_2 nos catalisadores bimetálicos não está apenas associada à área metálica do cobre, mas também devido à presença de ferro e cobalto.

Ao analisar os produtos da reação de hidrogenação do CO_2 na temperatura de 250 °C, o catalisador CuFe/V-Al PILC apresentou maiores atividade tanto para o metanol quanto para o DME quando comparado com o catalisador CuCo/V-Al PILC. Porém, com o aumento da temperatura, a seletividade para os dois produtos diminuiu, favorecendo assim a síntese do metano e do CO para ambos os catalisadores. Além disso, o incremento na temperatura também beneficiou a síntese de compostos C_2 - C_4 , porém, com baixa atividade.

Ao analisar o DME formado durante a reação em um único passo, observa-se que o catalisador com cobre e ferro foi o mais seletivo para o DME diante de todos os catalisadores estudados neste trabalho.

Figura 49: Teste catalítico da hidrogenação do CO_2 dos catalisadores bimetálicos: (B) CuCo/V-Al PILC, (B) CuFe/V-Al PILC e (C) Conversão do CO_2 em função da temperatura.

Fonte: Autoria própria

5.4.4 Conclusão parcial

Os catalisadores avaliados foram ativos em ambas as reações de hidrogenação (CO e CO_2), porém, com diferente distribuição dos produtos.

A presença do Fe e/ou Co nos catalisadores de cobre durante a hidrogenação do CO aumentaram a formação de compostos $\text{C}_2\text{-C}_4$.

A baixa seletividade para o DME em ambas as reações pode ser devido à elevada velocidade espacial utilizada durante o experimento.

O catalisador CuFe/V-Al PILC foi o mais ativo em ambas as reações de hidrogenação (CO e CO_2) e o mais seletivo para o DME na hidrogenação do CO_2 .

6 CONCLUSÃO FINAL

O processo de pilarização juntamente com a impregnação dos metais Cu e Zn, Ce, Nb, Fe ou Co produziu catalisadores com diferentes propriedades estruturais e ácidas, que favoreceram as conversões do CO e CO₂ para produtos C₁-C₄.

A síntese direta dos compostos C₂⁼, C₃, C₄⁼, DME e metanol a partir do gás de síntese é um processo promissor, mas o sistema catalítico bifuncional empregado neste trabalho apresentou uma elevada produção do composto C₁, o que indica que não houve uma propagação da cadeia.

A distribuição dos produtos obtidos a partir das reações de hidrogenação de CO e/ou CO₂ apresentou uma correlação com a estrutura dos catalisadores, ou seja, com o tamanho dos poros e com a densidade total dos sítios ácidos. Através dos produtos obtidos, verificou-se a ocorrência concomitante das reações: síntese do metanol, STD, MTH e SFT. Durante a hidrogenação do CO₂ os catalisadores foram mais seletivos para DME e metanol. Já na hidrogenação do CO os catalisadores foram mais seletivos para hidrocarbonetos.

O teor de cobre influenciou na seletividade para metanol em ambas as reações de hidrogenação. A maior seletividade pode ser atribuída a maior área metálica e a maior quantidade de espécies Cu⁺ e Cu⁰.

O maior tempo de contato entre os reagentes e o catalisador 10Cu5Zn/V-Al PILC na hidrogenação do CO favoreceu a síntese de compostos C₂-C₄.

O catalisador bimetálico CuFe/V-Al PILC foi o mais ativo em ambas as reações de hidrogenação e o mais seletivo para DME na hidrogenação do CO₂.

A baixa atividade apresentada para o DME na hidrogenação do CO para todos os catalisadores avaliados está relacionada com a baixa densidade total de sítios ácidos fracos e com a elevada velocidade espacial experimental. Além disso, todos os catalisadores aqui estudados apresentaram densidades ácidas e tipo de sítios ácidos semelhantes. Sendo assim, não foi possível identificar o melhor catalisador para DME proveniente da hidrogenação do CO.

A síntese do metanol/DME a partir da hidrogenação do CO₂ é mais favorável do que a síntese de Fisher-Tropsch. Isso pode explicar uma maior atividade para o DME na hidrogenação do CO₂ quando comparada com a hidrogenação do CO.

7 REFERÊNCIAS

- ABAD, M. D.; PARKER, S.; KIENER, D.; PRIMORAC, M. M.; HOSEMAN, P. Microstructure and mechanical properties of $\text{Cu}_x\text{Nb}_{1-x}$ alloys prepared by ball milling and high pressure torsion compacting. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 630, p. 117–125, 2015.
- ADESINA, A. A. Hydrocarbon synthesis via Fischer-Tropsch reaction: Travails and triumphs. **Applied Catalysis A: General**, v. 138, n. 2, p. 345–367, 1996.
- AL-SHALCHI, W. **Gas to liquids technology**. Baghdad: Ahmad Al Mataany. 2006. 69p.
- AMIN, N. H.; ALI, L. I.; EL-MOLLA, S. A.; EBRAHIM, A. A.; MAHMOUD, H. R. Effect of Fe_2O_3 precursors on physicochemical and catalytic properties of $\text{CuO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ system. **Arabian Journal of Chemistry**, *in press*, 2011.
- ARENA, F.; ITALIANO, G.; BARBERA, K.; BORDIGA, S.; BONURA, G.; SPADARO, L.; FRUSTERI, F. Solid-state interactions, adsorption sites and functionality of $\text{Cu-ZnO}/\text{ZrO}_2$ catalysts in the CO_2 hydrogenation to CH_3OH . **Applied Catalysis A-General**, v. 350, n. 1, p. 16–23, 2008.
- BALAT, M.; BALAT, M.; KIRTAY, E.; BALAT, H. Main routes for the thermo-conversion of biomass into fuels and chemicals. Part 1: Pyrolysis systems. **Energy Conversion and Management**, v. 50, n. 12, p. 3147–3157, 2009.
- BANDIERA, J.; NACCACHE, C. Kinetics of methanol dehydration on dealuminated H-mordenite: Model with acid and basic active centres. **Applied Catalysis**, v. 69, n. 1, p. 139–148, 1991.
- BEHRENS, M. Heterogeneous catalysis of CO_2 onversion to methanol on copper surfaces. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 53, n. 45, p. 12022–12024, 2014.
- BIN, H. O. U.; XIN-YOU, H. A. N.; MING-GUI, L. I. N.; KE-GONG, F. Preparation of SiO_2 -coated CuFe catalysts for synthesis of higher alcohols from CO hydrogenation. **Journal of Fuel Chemistry and technology**, v. 44, n. 2, p. 217–224, 2016.
- BLASZKOWSKI, S. R.; VAN SANTEN, R. A. The mechanism of dimethyl ether formation from methanol catalyzed by zeolitic protons. **Journal of the American Chemical Society**, v. 118, n. 21, p. 5152–5153, 1996.
- BONURA, G.; CORDARO, M.; CANNILLA, C.; MEZZAPICA, A.; SPADARO, L.; ARENA, F.; FRUSTERI, F. Catalytic behaviour of a bifunctional system for the one step synthesis of DME by CO_2 hydrogenation. **Catalysis Today**, v. 228, p. 51–57, 2014.
- BOTCHAROVA, E.; HEILMAIER, M.; FREUDENBERGER, J.; DREW, G.; KUDASHOW, D.; MARTIN, U.; SCHULTZ, L. Supersaturated solid solution of niobium in copper by mechanical alloying. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 351, n. 1-2, p. 119–125, 2003.
- BRIDGEWATER, A J; WAINWRIGHT, M.S; YOUNG, D. . A comparison of raney copper-zinc and coprecipitated copper-zinc-aluminium oxide methanol syntheses catalysts. **Applied Catalysis**, v. 28, p. 241–253, 1986.
- BRODÉN, G.; RHODIN, T. .; BRUCKER, C.; BENBOW, R.; HURYCH, Z. Synchrotron radiation study of chemisorptive bonding of CO on transition metals — Polarization effect on $\text{Ir}(100)$. **Surface Science**, v. 59, n. 2, p. 593–611, 1976.
- CAI, M.; SUBRAMANIAN, V.; SUSHKEVICH, V. V.; ORDOMSKY, V. V.; KHODAKOV, A. Y. Effect of Sn additives on the CuZnAl-HZSM-5 hybrid catalysts for the direct DME synthesis from syngas. **Applied Catalysis A: General**, v. 502, p. 370–379, 2015.

CALLISTER, W. D. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. 5. ed. São Paulo: LTC, 2002. 57p.

CALVIN, S. **XAFS for everyone**. Boca Raton: CRC, 2013. 457p.

CARVALHO, ANDRE. **Efeitos de promotores no desempenho catalítico do cobalto suportado em nanofibras de carbono na síntese de Fischer-Tropsch**. 2014. 111f. Dissertação (Mestrado em ciências) - Escola de engenharia, Universidade de São Paulo, Lorena, 2014.

CASTELLÃ PERGHER, S. B.; SPRUNG, R. Pilarização de uma argila brasileira com poliidroxications de alumínio: Preparação, caracterização e propriedades catalíticas. **Química Nova**, v. 28, n. 5, p. 777–782, 2005.

CHANG, C. The conversion of methanol and other O-compounds to hydrocarbons over zeolite catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 47, n. 2, p. 249–259, 1977.

CHEN, C. S.; CHENG, W. H.; LIN, S. S. Study of iron-promoted Cu/SiO₂ catalyst on high temperature reverse water gas shift reaction. **Applied Catalysis A: General**, v. 257, n. 1, p. 97–106, 2004.

CHEN, H. B.; LIAO, D. W.; YU, L. J.; LIN, Y. J.; YI, J.; ZHANG, H. BIN; TSAI, K. R. Influence of trivalent metal ions on the surface structure of a copper-based catalyst for methanol synthesis. **Applied Surface Science**, v. 147, n. 1, p. 85–93, 1999.

CHEN, J. Q.; BOZZANO, A.; GLOVER, B.; FUGLERUD, T.; KVISLE, S. Recent advancements in ethylene and propylene production using the UOP/Hydro MTO process. **Catalysis Today**, v. 106, n. 1-4, p. 103–107, 2005a.

CHEN, J. Q.; BOZZANO, A.; GLOVER, B.; FUGLERUD, T.; KVISLE, S. Recent advancements in ethylene and propylene production using the UOP/Hydro MTO process. **Catalysis Today**, v. 106, n. 1-4, p. 103–107, 2005b.

CHEN, W. H.; LIN, B. J.; LEE, H. M.; HUANG, M. H. One-step synthesis of dimethyl ether from the gas mixture containing CO₂ with high space velocity. **Applied Energy**, v. 98, p. 92–101, 2012.

CIOBICA, I. M.; KRAMER, G. J.; GE, Q.; NEUROCK, M.; VAN SANTEN, R. A. Mechanisms for chain growth in Fischer-Tropsch synthesis over Ru(0001). **Journal of Catalysis**, v. 212, n. 2, p. 136–144, 2002.

COLETTA, V. C.; MARCOS, F. C. F.; NOGUEIRA, F. G. E.; BERNARDI, M. I. B.; MICHALOWICZ, A.; GONÇALVES, R. V.; ASSAF, E. M.; MASTELARO, V. R. In situ study of copper reduction in SrTi 1–x Cu x O 3 nanoparticles. **Physica Chemistry Chemical Physics**, v. 18, n. 3, p. 2070–2079, 2016.

CORNELL, R. M.; SCHUWETMANN, U. **The iron oxide structure properties, reaction occurrences and uses**. 2 ed. New York: Wiley VCH, 1998. 50p.

DA SILVA, ANTONIO OSIMAR SOUSA. **Síntese e Caracterização de Catalisadores de Ferro e Cobalto Suportados nas Zeólitas HZSM-12 e HZSM-5 para a Conversão de Gás de Síntese em Hidrocarbonetos**. 2004. 111f. Tese (Doutorado em engenharia Química) - Departamento de engenharia química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2004.

DA SILVA, R. J.; PIMENTEL, A. F.; MONTEIRO, R. S.; MOTA, C. J. A. Synthesis of methanol and dimethyl ether from the CO₂ hydrogenation over Cu-ZnO supported on Al₂O₃ and Nb₂O₅. **Journal of CO₂ Utilization**, n. 2015, p. 1–6, 2016.

DAVIS, B. H. Fischer-Tropsch synthesis: Current mechanism and futuristic needs. **Fuel Processing Technology**, v. 71, n. 1-3, p. 157–166, 2001.

DENISE, B.; SNEEDEN, R.P.A.; BEGUIN, B.; CHERIFI, O. The effects of brief mindfulness intervention on acute pain experience: An examination of individual difference. **Applied Catalysis**, v. 30, p. 353–363, 1987.

DO NASCIMENTO, L. A. S.; TITO, L. M. Z.; ANGÉLICA, R. S.; DA COSTA, C. E. F.; ZAMIAN, J. R.; DA ROCHA FILHO, G. N. Esterification of oleic acid over solid acid catalysts prepared from Amazon flint kaolin. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 101, n. 3-4, p. 495–503, 2011.

EVANS, J. W.; WAINWRIGHT, M. S.; YOUNG, D. J. On the determination of copper surface area by reaction with nitrous oxide. **Applied Catalysis**, v. 7, p. 75–83, 1983.

FU, Y.; HONG, T.; CHEN, J.; AUROUX, A.; SHEN, J. Surface acidity and the dehydration of methanol to dimethyl ether. **Thermochimica Acta**, v. 434, n. 1-2, p. 22–26, 2005.

GALLO, J. M. R.; TEIXEIRA, S.; SCHUCHARDT, U. Synthesis and characterization of niobium modified montmorillonite and its use in the acid-catalyzed synthesis of beta-hydroxyethers. **Applied Catalysis a-General**, v. 311, p. 199–203, 2006.

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

GARCÍA-TRENCO, A.; MARTÍNEZ, A. Direct synthesis of DME from syngas on hybrid CuZnAl/ZSM-5 catalysts: New insights into the role of zeolite acidity. **Applied Catalysis A: General**, v. 411-412, p. 170–179, 2012.

GOLDEMBERG, J. Biomassa e energia. **Quimica Nova**, v. 32, n. 3, p. 582–587, 2009.

GRABOW, L. C.; MAVRIKAKIS, M. Mechanism of methanol synthesis on Cu through CO₂ and CO hydrogenation. **ACS Catalysis**, v. 1, n. 4, p. 365–384, 2011.

GUERRA, D. L.; LEMOS, V. P.; ANGÉLICA, R. S.; AIROLDI, C. Influência da basicidade no processo de pilarização de esmectitas da região amazônica com íon de Keggin. **Ciencia & Tecnologia dos Materiais**, v. 17, n. 3-4, p. 27–32, 2005.

HARTADI, Y.; WIDMANN, D.; BEHM, R. J. CO₂ hydrogenation to methanol on supported Au catalysts under moderate reaction conditions: support and particle size effects. **ChemSusChem**, p. 1–11, 2014.

HASHIMOTO, K.; HANADA, Y.; MINAMI, Y.; KERA, Y. Conversion of methanol to dimethyl ether and formaldehyde over alumina intercalated in a montmorillonite. **Applied Catalysis A: General**, v. 141, n. 1-2, p. 57–69, 1996.

HAYER, F.; BAKHTIARY-DAVIJANY, H.; MYRSTAD, R.; HOLMEN, A.; PFEIFER, P.; VENVIK, H. J. Synthesis of dimethyl ether from syngas in a microchannel reactor-Simulation and experimental study. **Chemical Engineering Journal**, v. 167, n. 2-3, p. 610–615, 2011.

HERMAN, R.G.; Klier, K.; SIMMONS, G.W.; FINN, B. P AND BULKOW, J. . Catalytic synthesis of methanol from CO/H₂ of oxygenated products from carbon monoxide. The disadvantages of the Cu / Zn catalyst : **Journal of Catalysis**, v. 56, n. 3, p. 407–429, 1979.

HUA, T.; AHLUWALIA, R.; EUDY, L.; SINGER, G.; JERMER, B.; ASSELIN-MILLER, N.; WESSEL, S.; PATTERSON, T.; MARCINKOSKI, J. Status of hydrogen fuel cell electric buses worldwide. **Journal of Power Sources**, v. 269, p. 975–993, 2014.

HUANG, F.; ZHONG, Y.; CHEN, J.; LI, S.; LI, Y.; WANG, F.; FENG, S. Nonenzymatic glucose sensor based on three different CuO nanomaterials. **Analytical Methods**, v. 5, n. 12, p. 3050, 2013.

IGP ENERGY. **Aplicações do metanol no cenário mundial**. 2015. Disponível em: <<http://igpenergy.com/products/methanol-overview/methanol/>>. Acesso em: 12 jan. 2015.

IGP ENERGY. **Demanda mundial de metanol**. 2015. Disponível em: <<http://igpenenergy.com/products/methanol-overview/methanol/>>. Acesso em: 12 jan. 2015.

JADHAV, S. G.; VAIDYA, P. D.; BHANAGE, B. M.; JOSHI, J. B. Catalytic carbon dioxide hydrogenation to methanol: A review of recent studies. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 92, n. 11, p. 2557–2567, 2014.

JAMSHIDI, LCLA; BARBOSA, CMBM; NASCIMENTO, L. J. Catalytic dehydration of methanol to dimethyl ether (DME) using the Al₆₂2Cu₂₅3Fe_{12,5} quasicrystalline alloy. **Journal of Chemical Engineering & Process Technology**, p. 1–8, 2013.

JINGFA, D.; QI, S.; YULONG, Z.; SONGYING, C.; DONG, W. A novel process for preparation of a Cu/ZnO/Al₂O₃ ultrafine catalyst for methanol synthesis from CO₂ + H₂: comparison of various preparation methods. **Applied Catalysis A: General**, v. 139, n. 1-2, p. 75–85, 1996.

JOO, O. S.; JUNG, K. D.; HAN, S. H. Modification of H-ZSM-5 and γ -alumina with formaldehyde and its application to the synthesis of dimethyl ether from syngas. **Bulletin of the Korean Chemical Society**, v. 23, n. 8, p. 1103–1105, 2002.

KELLNER, C. Synthesis of oxygenated products from carbon monoxide and hydrogen over silica- and alumina-supported ruthenium catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 71, n. 2, p. 288–295, out. 1981.

KHODAKOV, A. Y.; GRIBOVAL-CONSTANT, A.; BECHARA, R.; ZHOLOBENKO, V. L. Pore size effects in fischer tropsch synthesis over cobalt-supported mesoporous silicas. **Journal of Catalysis**, v. 206, n. 2, p. 230–241, 2002.

KILO, M. Effect of the addition of chromium- and manganese oxides on structural and catalytic properties of copper/zirconia catalysts for the synthesis of methanol from carbon dioxide. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 126, n. 2-3, p. 169–184, 1997.

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, n. 3, p. 778–781, 2016.

KUBELKOVÁ, L.; NOVÁKOVÁ, J. AND NEDOMOVÁ, K. Reactivity of surface species on zeolites in methanol conversion. **Journal of Catalysis**, v. 124, n. 2, p. 441–450, 1990.

LAMBERT, J.-F.; PONCELET, G. Acidity in pillared clays: origin and catalytic manifestations. **Topics in Catalysis**, v. 4, n. 1/2, p. 43–56, 1997.

LAPSEWICZ, J. A.; LOEH, H. J.; CHIPPERFIELD, J. R. The effect of catalyst porosity on methane selectivity in the Fischer-Tropsch reaction. **Journal of the Chemical Society, Chemical Communications**, n. 11, p. 913, 1993.

LAVALLEY, J.-C.; ANQUETIL, R.; CZYZNIEWSKA, J.; ZIOLEK, M. Use of pyridine as a probe for the determination, by IR spectroscopy, of the Brønsted acid strength of M I HNaY zeolites. **J. Chem. Soc., Faraday Trans.**, v. 92, n. 7, p. 1263–1266, 1996.

LEBARBIER, V. M.; DAGLE, R. A.; KOVARIK, L.; LIZARAZO-ADARME, J. A.; KING, D. L.; PALO, D. R. Synthesis of methanol and dimethyl ether from syngas over Pd/ZnO/Al₂O₃ catalysts. **Catalysis Science & Technology**, v. 2, n. 10, p. 2116, 2012.

LEFEVRE, G.; WALCARIUS, A.; EHRHARDT, J. J.; BESSIERE, J. Sorption of iodide on cuprite (Cu₂O). **Langmuir**, v. 16, n. 10, p. 4519–4527, 2000.

LI, J.; WEI, Y.; LIU, G.; QI, Y.; TIAN, P.; LI, B.; HE, Y.; LIU, Z. Comparative study of MTO conversion over SAPO-34, H-ZSM-5 and H-ZSM-22: Correlating catalytic performance and reaction mechanism to zeolite topology. **Catalysis Today**, v. 171, n. 1, p. 221–228, 2011.

LI, Y.; WANG, T.; YIN, X.; WU, C.; MA, L.; LI, H.; LV, Y.; SUN, L. 100 t/a-Scale demonstration of direct dimethyl ether synthesis from corn-cob-derived syngas. **Renewable Energy**, v. 35, n. 3, p. 583–587, 2010.

LI, Y.-N.; MA, R.; HE, L.-N.; DIAO, Z.-F. Homogeneous hydrogenation of carbon dioxide to methanol. **Catalysis Science & Technology**, v. 4, n. 6, p. 1498, 2014.

LIU, X.; LU, G.; YAN, Z.; BELTRAMINI, J. Recent advances in catalysts for methanol synthesis via hydrogenation of CO and CO₂. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 42, p. 6518–6530, 2003.

LIU, Z.; HU, P. A New insight into Fischer–Tropsch synthesis. **Journal of the American Chemical Society**, v. 124, n. 39, p. 11568–11569, 2002.

LU, R.; MAO, D.; YU, J.; GUO, Q. Enhanced activity of Cu – Fe / SiO₂ catalyst for CO hydrogenation to higher alcohols by pretreating the support with ammonia. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 25, p. 1–6, 2014.

LUCIA, U. Overview on fuel cells. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 30, p. 164–169, 2014.

LUNA, F. J.; SCHUCHARDT, U. Argilas pilarizadas - uma introdução. **Química Nova**, v. 22, n. 1, p. 104–109, 1999.

MAIHOM, T.; BOEKFA, B.; SIRIJARAENSRE, J.; NANOK, T.; PROBST, M.; LIMTRAKUL, J. Reaction mechanisms of the methylation of ethene with methanol and dimethyl ether over h-zsm-5: An ONIOM study. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 113, n. 16, p. 6654–6662, 2009.

MARCOS, F. C. F.; LUCRÉDIO, A. F.; ASSAF, E. M. Effects of adding basic oxides of La and/or Ce to SiO₂ -supported Co catalysts for ethanol steam reforming. **RSC Advances**, v. 4, n. 83, p. 43839–43849, 2014.

MARCOS, F. C. F.; LUCRÉDIO, A. F.; ASSAF, J. M.; ASSAF, E. M. Methanol to C₂ and C₄ fuels over (Nb/Al)-pillared clay catalysts. **RSC Advances**, v. 6, n. 33, p. 27915–27921, 2016.

MARTINEZ-HUERTA, M.; GAO, X.; TIAN, H.; WACHS, I.; FIERRO, J.; BANARES, M. Oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene over alumina-supported vanadium oxide catalysts: Relationship between molecular structures and chemical reactivity. **Catalysis Today**, v. 118, n. 3-4, p. 279–287, 2006.

MO, X.; TSAI, Y. T.; GAO, J.; MAO, D.; GOODWIN, J. G. Effect of component interaction on the activity of Co/CuZnO for CO hydrogenation. **Journal of Catalysis**, v. 285, n. 1, p. 208–215, 2012.

MOORE, D. M.; REYNOLDS, R. C. **X - ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals**. 2.ed. New York: Oxford University press, 1997. 100p.

MORALES-CARRERA, A. M.; C.VARAJÃO, A. F. D.; GONÇALVES, M. A.; STACCHINI, A. S. Argilas bentoníticas da Península de Santa Elena, Equador: Pilarização, ativação ácida e seu uso como descolorante de óleo de soja. **Química Nova**, v. 32, n. 9, p. 2287–2293, 2009.

MORETTI, E.; LENARDA, M.; STORARO, L.; TALON, A.; MONTANARI, T.; BUSCA, G.; RODRÍGUEZ-CASTELLÓN, E.; JIMÉNEZ-LÓPEZ, A.; TURCO, M.; BAGNASCO, G.; FRATTINI, R. One-step synthesis of a structurally organized mesoporous CuO-CeO₂-Al₂O₃ system for the preferential CO oxidation. **Applied Catalysis A: General**, v. 335, n. 1, p. 46–55, 2008.

MOTA, C. J. A.; MONTEIRO, R. S.; MAIA, E. B. V.; PIMENTEL, A. F.; MIRANDA, J. L.; ALVES, R. M. B.; COUTINHO, P. L. A. Carbon dioxide as a feedstock for the chemical industry. Production of green methanol. **Revista Virtual de Química**, v. 6, n. 1, p. 44–59, 2014.

NAFRIA, R.; GENÇ, A.; IBÁÑEZ, M.; ARBIOL, J.; RAMÍREZ DE LA PISCINA, P.; HOMES, N.; CABOT, A. Co–Cu nanoparticles: synthesis by galvanic replacement and phase rearrangement during catalytic activation. **Langmuir**, v. 32, n.9, p. 2267–2276, 2016.

NOGUEIRA, F. G. E.; LOPES, J. H.; SILVA, A. C.; GONÇALVES, M.; ANASTÁCIO, A. S.; SAPAG, K.; OLIVEIRA, L. C. A. Reactive adsorption of methylene blue on montmorillonite via an ESI-MS study. **Applied Clay Science**, v. 43, n. 2, p. 190–195, 2009.

NOYOLA, A.; MORGAN-SAGASTUME, J. M.; LÓPEZ-HERNÁNDEZ, J. E. Treatment of biogas produced in anaerobic reactors for domestic wastewater: Odor control and energy/resource recovery. **Reviews in Environmental Science and Biotechnology**, v. 5, n. 1, p. 93–114, 2006.

OLIVEIRA, R. L.; BITENCOURT, I. G.; PASSOS, F. B. Partial oxidation of methane to syngas on Rh/Al₂O₃ and Rh/Ce–ZrO₂ catalysts. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 24, n. 1, p. 68–75, 2013.

ORDOMSKY, V. V.; CAI, M.; SUSHKEVICH, V.; MOLDOVAN, S.; ERSÉN, O.; LANCELOT, C.; VALTCHEV, V.; KHODAKOV, A. Y. The role of external acid sites of ZSM-5 in deactivation of hybrid CuZnAl/ZSM-5 catalyst for direct dimethyl ether synthesis from syngas. **Applied Catalysis A: General**, v. 486, p. 266–275, 2014.

ORTEGA, S. F.; ROCHA, K. M.; ZAIAT, M.; PONDOLFELLI, V. C. Aplicação de espumas cerâmicas produzidas via “gelcasting” em biorreator para tratamento anaeróbico de águas residuárias. **Cerâmica**, v. 2647, n. 304, p. 199–203, 2000.

PICHLER, H.; SCHULZ, H. Neuere Erkenntnisse auf dem Gebiet der Synthese von Kohlenwasserstoffen aus CO und H₂. **Chemie Ingenieur Technik - CIT**, v. 42, p. 1162–1174, 1970.

PINNAVAIA, T. J.; TZOU, M.-S.; LANDAU, S. D.; RAYTHATHA, R. H. On the pillaring and delamination of smectite clay catalysts by polyoxo cations of aluminum. **Journal of Molecular Catalysis**, v. 27, n. 1-2, p. 195–212, 1984.

PONTZEN, F.; LIEBNER, W.; GRONEMANN, V.; ROTHAEML, M.; AHLERS, B. CO₂-based methanol and DME - Efficient technologies for industrial scale production. **Catalysis Today**, v. 171, n. 1, p. 242–250, 2011.

PU, X.; LIU, N.; JIANG, Z.; SHI, L. Acidic and catalytic properties of modified clay for removing trace olefin from aromatics and its industrial test. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 51, n. 43, p. 13891–13896, 2012.

RASMUSSEN, P.; HOLMBLAD, P.; ASKGAARD, T. Methanol synthesis on Cu (100) from a binary gas mixture of CO₂ and H₂. **Catalysis Letters**, v. 26, p. 373–381, 1994.

RITTERMEIER, A.; MIAO, S.; SCHRÖTER, M. K.; ZHANG, X.; VAN DEN BERG, M. W. E.; KUNDU, S.; WANG, Y.; SCHIMPF, S.; LÖFFLER, E.; FISCHER, R. A.; MUHLER, M. The formation of colloidal copper nanoparticles stabilized by zinc stearate: one-pot single-step synthesis and characterization of the core-shell particles. **Physical Chemistry Chemical Physics : PCCP**, v. 11, n. 37, p. 8358–8366, 2009.

ROCA JALIL, M. E.; BASCHINI, M.; RODRÍGUEZ-CASTELLÓN, E.; INFANTES-MOLINA, A.; SAPAG, K. Effect of the Al/clay ratio on the thiabendazol removal by aluminum pillared clays. **Applied Clay Science**, v. 87, p. 245–253, 2014.

ROSTAMI, R. B.; GHAVIPOUR, M.; BEHBAHANI, R. M.; AGHAJAFARI, A. Improvement of SAPO-34 performance in MTO reaction by utilizing mixed-template catalyst synthesis method. **Journal of Natural Gas Science and Engineering**, v. 20, p. 312–318, 2014.

ROSTAMI, R. B.; LEMRASKI, A. S.; GHAVIPOUR, M.; BEHBAHANI, R. M.; SHAHRAKI, B. H.; HAMULE, T. Kinetic modelling of methanol conversion to light olefins process over silicoaluminophosphate (SAPO-34) catalyst. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 106, p. 347–355, 2016.

RUCKENSTEIN, E.; HUL, Y. H. Methane partial oxidation over NiO MgO solid solution catalysts. **Applied Catalysis A-General**, v. 183, n. 1, p. 85–92, 1999.

SAEIDI, S.; AMIN, N. A. S.; RAHIMPOUR, M. R. Hydrogenation of CO₂ to value-added products - A review and potential future developments. **Journal of CO₂ Utilization**, v. 5, p. 66–81, 2014.

SEMELSBERGER, T. A. ; BORUP, R. L.; GREENE, H. L. Dimethyl ether (DME) as an alternative fuel. **Journal of Power Sources**, v. 156, n. 2, p. 497–511, 2006.

SHIMIZU, K. I.; HIGUCHI, T.; TAKASUGI, E.; HATAMACHI, T.; KODAMA, T.; SATSUMA, A. Characterization of Lewis acidity of cation-exchanged montmorillonite K-10 clay as effective heterogeneous catalyst for acetylation of alcohol. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 284, n. 1-2, p. 89–96, 2008.

SIBELE B. C. PERGHER. Preparación y propiedades de una arcilla montmorillonita pilareada con polihidroxidaciones de aluminio. **Química Nova**, v. 22, n. 5, p. 649–653, 1999.

ŚLIWA, M.; SAMSON, K.; RUGGIERO-MIKOŁAJCZYK, M.; ŻELAZNY, A.; GRABOWSKI, R. Influence of montmorillonite K10 modification with tungstophosphoric acid on hybrid catalyst activity in direct dimethyl ether synthesis from syngas. **Catalysis Letters**, v. 144, n. 11, p. 1884–1893, 2014.

SMETS, K.; SCHREURS, S.; CARLEER, R.; YPERMAN, J. Valorization of raspberry seed cake by flash and slow pyrolysis: Product yield and characterization of the liquid and solid fraction. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 107, p. 289–297, 2014.

SMITH, R. L.; SVELLE, S.; DEL CAMPO, P.; FUGLERUD, T.; ARSTAD, B.; LIND, A.; CHAVAN, S.; ATTFIELD, M. P.; AKPORIAYE, D.; ANDERSON, M. W. CHA/AEI intergrowth materials as catalysts for the Methanol-to-Olefins process. **Applied Catalysis A: General**, v. 505, p. 1–7, 2015.

SPATH, P. L.; DAYTON, D. C. Preliminary screening -- technical and economic assessment of synthesis gas to fuels and chemicals with emphasis on the potential for biomass-derived syngas. **National Renewable Energy Laboratory**, p. 1 – 160, 2003.

STUDT, F.; SHARAFUTDINOV, I.; ABILD-PEDERSEN, F.; ELKJÆR, C. F.; HUMMELSHØJ, J. S.; DAHL, S.; CHORKENDORFF, I.; NØRSKOV, J. K. Discovery of a Ni-Ga catalyst for carbon dioxide reduction to methanol. **Nature Chemistry**, v. 6, n. 4, p. 320–324, 2 mar. 2014.

SUN, D.; YAMADA, Y.; SATO, S. Efficient production of propylene in the catalytic conversion of glycerol. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 175, p. 13–20, 2015.

SUN, K.; LU, W.; QIU, F.; LIU, S.; XU, X. Direct synthesis of DME over bifunctional catalyst: Surface properties and catalytic performance. **Applied Catalysis A: General**, v. 252, n. 2, p. 243–249, 2003.

SUN, Q.; FU, Y.; YANG, H.; AUROUX, A.; SHEN, J. Dehydration of methanol to dimethyl ether over Nb₂O₅ and NbOPO₄ catalysts: Microcalorimetric and FT-IR studies. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 275, n. 1-2, p. 183–193, 2007.

SUN, Z.; MENG, M.; ZHANG, L.; ZHA, Y.; ZHOU, X.; JIANG, Z.; ZHANG, S.; HUANG, Y. Highly efficient Zr-substituted catalysts CuZnAl_{1-x}Zr_xO used for hydrogen production via dimethyl ether steam reforming. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, n. 24, p. 18860–18869, 2012.

TAKEGUUCHI, T.; YANAGISAWA, K.; INUI, T.; INOUE, M. Effect of the property of solid acid upon syngas-to-dimethyl ether conversion on the hybrid catalysts composed of Cu–Zn–Ga and solid acids. **Applied Catalysis A: General**, v. 192, n. 2, p. 201–209, 2000.

TEIXEIRA-NETO, É.; TEIXEIRA-NETO, Â. A. Chemical modification of clays: scientific and technological challenges for obtaining new value-added products. **Química Nova**, v. 32, n. 3, p. 809–817, 2009.

TIRELI, A. A.; MARCOS, F. C. F.; OLIVEIRA, L. F.; GUIMARÃES, I. D. R.; GUERREIRO, M. C.; SILVA, J. P. Influence of magnetic field on the adsorption of organic compound by clays modified with iron. **Applied Clay Science**, v. 97-98, n. October 2015, p. 1–7, 2014.

TOYIR, J.; RAMÍREZ DE LA PISCINA, P.; FIERRO, J. L. G.; HOMS, N. Catalytic performance for CO₂ conversion to methanol of gallium-promoted copper-based catalysts: Influence of metallic precursors. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 34, n. 4, p. 255–266, 2001.

VOLPE, M.; D'ANNA, C.; MESSINEO, S.; VOLPE, R.; MESSINEO, A. Sustainable production of bio-combustibles from pyrolysis of agro-industrial wastes. **Sustainability (Switzerland)**, v. 6, n. 11, p. 7866–7882, 2014.

WANG, L.; YANG, L.; ZHANG, Y.; DING, W.; CHEN, S.; FANG, W.; YANG, Y. Promoting effect of an aluminum emulsion on catalytic performance of Cu-based catalysts for methanol synthesis from syngas. **Fuel Processing Technology**, v. 91, n. 7, p. 723–728, 2010.

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

WANG, Y.; ZHAO, W.; LI, Z.; WANG, H.; WU, J.; LI, M.; HU, Z.; WANG, Y.; HUANG, J.; ZHAO, Y. Application of mesoporous ZSM-5 as a support for Fischer-Tropsch cobalt catalysts. **Journal of Porous Materials**, v. 22, n. 2, p. 339–345, 2015.

WENDER, I. Reactions of synthesis gas. **Fuel Processing Technology**, v. 48, n. 3, p. 189–297, 1996.

WITOON, T.; PERMSIRIVANICH, T.; KANJANASOONTORN, N.; AKKARAPHATAWORN, C.; SEUBSAI, A.; FAUNGNAWAKIJ, K.; WARAKULWIT, C.; CHAREONPANICH, M.; LIMTRAKUL, J. Direct synthesis of dimethyl ether from CO₂ hydrogenation over Cu–ZnO–ZrO₂/SO₄^{2–}–ZrO₂ hybrid catalysts: effects of sulfur-to-zirconia ratios. **Catalysis Science and Technology**, v. 5, n. 4, p. 2347–2357, 2015.

WOJCIESZAK, R.; JASIK, A.; MONTEVERDI, S.; ZIOLEK, M.; BETTAHAR, M. M. Nickel niobia interaction in non-classical Ni/Nb₂O₅ catalysts. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 256, n. 1-2, p. 225–233, 2006.

WU, C.-T.; YU, K. M. K.; LIAO, F.; YOUNG, N.; NELLIST, P.; DENT, A.; KRONER, A.; TSANG, S. C. E. A non-syn-gas catalytic route to methanol production. **Nature Communications**, v. 3, p. 1050, 2012.

XIAO, Z.; JIN, S.; WANG, X.; LI, W.; WANG, J.; LIANG, C. Preparation, structure and catalytic properties of magnetically separable Cu–Fe catalysts for glycerol hydrogenolysis. **Journal of Materials Chemistry**, v. 22, n. 32, p. 16598–16605, 2012.

XIE, Q.; CHEN, P.; PENG, P.; LIU, S.; PENG, P.; ZHANG, B.; CHENG, Y.; WAN, Y.; LIU, Y.; RUAN, R. Single-step synthesis of DME from syngas on CuZnAl–zeolite bifunctional catalysts: the influence of zeolite type. **RSC Advances**, v. 5, n. 33, p. 26301–26307, 2015.

XU, M.; LUNSFORD, J. H.; GOODMAN, D. W.; BHATTACHARYYA, A. Synthesis of dimethyl ether (DME) from methanol over solid-acid catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 149, n. 2, p. 289–301, 1997.

ABAD, M. D.; PARKER, S.; KIENER, D.; PRIMORAC, M. M.; HOSEMANN, P. Microstructure and mechanical properties of Cu_xNb_{1-x} alloys prepared by ball milling and high pressure torsion compacting. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 630, p. 117–125, 2015.

ADESINA, A. A. Hydrocarbon synthesis via Fischer-Tropsch reaction: Travails and triumphs. **Applied Catalysis A: General**, v. 138, n. 2, p. 345–367, 1996.

AL-SHALCHI, W. **Gas to liquids technology**. Baghdad: Ahmad Al Mataany. 2006. 69p.

AMIN, N. H.; ALI, L. I.; EL-MOLLA, S. A.; EBRAHIM, A. A.; MAHMOUD, H. R. Effect of Fe₂O₃ precursors on physicochemical and catalytic properties of CuO/Fe₂O₃ system. **Arabian Journal of Chemistry**, *in press*, 2011.

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-General**, v. 350, n. 1, p. 16–23, 2008.

BALAT, M.; BALAT, M.; KIRTAY, E.; BALAT, H. Main routes for the thermo-conversion of biomass into fuels and chemicals. Part 1: Pyrolysis systems. **Energy Conversion and Management**, v. 50, n. 12, p. 3147–3157, 2009.

BANDIERA, J.; NACCACHE, C. Kinetics of methanol dehydration on dealuminated H-mordenite: Model with acid and basic active centres. **Applied Catalysis**, v. 69, n. 1, p. 139–148, 1991.

BEHRENS, M. Heterogeneous catalysis of CO₂ onversion to methanol on copper surfaces. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 53, n. 45, p. 12022–12024, 2014.

BIN, H. O. U.; XIN-YOU, H. A. N.; MING-GUI, L. I. N.; KE-GONG, F. Preparation of SiO₂ -coated CuFe catalysts for synthesis of higher alcohols from CO hydrogenation. **Journal of Fuel Chemistry and technology**, v. 44, n. 2, p. 217–224, 2016.

BLASZKOWSKI, S. R.; VAN SANTEN, R. A. The mechanism of dimethyl ether formation from methanol catalyzed by zeolitic protons. **Journal of the American Chemical Society**, v. 118, n. 21, p. 5152–5153, 1996.

BONURA, G.; CORDARO, M.; CANNILLA, C.; MEZZAPICA, A.; SPADARO, L.; ARENA, F.; FRUSTERI, F. Catalytic behaviour of a bifunctional system for the one step synthesis of DME by CO₂ hydrogenation. **Catalysis Today**, v. 228, p. 51–57, 2014.

BOTCHAROVA, E.; HEILMAIER, M.; FREUDENBERGER, J.; DREW, G.; KUDASHOW, D.; MARTIN, U.; SCHULTZ, L. Supersaturated solid solution of niobium in copper by mechanical alloying. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 351, n. 1-2, p. 119–125, 2003.

BRIDGEWATER, A J; WAINWRIGHT, M.S; YOUNG, D. . A comparison of raney copper-zinc and coprecipitated copper-zinc-aluminium oxide methanol syntheses catalysts. **Applied Catalysis**, v. 28, p. 241–253, 1986.

BRODÉN, G.; RHODIN, T. .; BRUCKER, C.; BENBOW, R.; HURYCH, Z. Synchrotron radiation study of chemisorptive bonding of CO on transition metals — Polarization effect on Ir(100). **Surface Science**, v. 59, n. 2, p. 593–611, 1976.

CAI, M.; SUBRAMANIAN, V.; SUSHKEVICH, V. V.; ORDOMSKY, V. V.; KHODAKOV, A. Y. Effect of Sn additives on the CuZnAl–HZSM-5 hybrid catalysts for the direct DME synthesis from syngas. **Applied Catalysis A: General**, v. 502, p. 370–379, 2015.

CALLISTER, W. D. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. 5. ed. São Paulo: LTC, 2002. 57p.

CALVIN, S. **XAFS for everyone**. Boca Raton: CRC, 2013. 457p.

CARVALHO, ANDRE. **Efeitos de promotores no desempenho catalítico do cobalto suportado em nanofibras de carbono na síntese de Fischer-Tropsch**. 2014.111f. Dissertação (Mestrado em ciências) - Escola de engenharia, Universidade de São Paulo, Lorena, 2014.

CASTELLÃ PERGHER, S. B.; SPRUNG, R. Pilarização de uma argila brasileira com poliidroxications de alumínio: Preparação, caracterização e propriedades catalíticas. **Química Nova**, v. 28, n. 5, p. 777–782, 2005.

CHANG, C. The conversion of methanol and other O-compounds to hydrocarbons over zeolite catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 47, n. 2, p. 249–259, 1977.

CHEN, C. S.; CHENG, W. H.; LIN, S. S. Study of iron-promoted Cu/SiO₂ catalyst on high temperature reverse water gas shift reaction. **Applied Catalysis A: General**, v. 257, n. 1, p. 97–106, 2004.

CHEN, H. B.; LIAO, D. W.; YU, L. J.; LIN, Y. J.; YI, J.; ZHANG, H. BIN; TSAI, K. R. Influence of trivalent metal ions on the surface structure of a copper-based catalyst for methanol synthesis. **Applied Surface Science**, v. 147, n. 1, p. 85–93, 1999.

CHEN, J. Q.; BOZZANO, A.; GLOVER, B.; FUGLERUD, T.; KVISLE, S. Recent advancements in ethylene and propylene production using the UOP/Hydro MTO process. **Catalysis Today**, v. 106, n. 1-4, p. 103–107, 2005a.

CHEN, J. Q.; BOZZANO, A.; GLOVER, B.; FUGLERUD, T.; KVISLE, S. Recent advancements in ethylene and propylene production using the UOP/Hydro MTO process. **Catalysis Today**, v. 106, n. 1-4, p. 103–107, 2005b.

CHEN, W. H.; LIN, B. J.; LEE, H. M.; HUANG, M. H. One-step synthesis of dimethyl ether from the gas mixture containing CO₂ with high space velocity. **Applied Energy**, v. 98, p. 92–101, 2012.

CIOBICA, I. M.; KRAMER, G. J.; GE, Q.; NEUROCK, M.; VAN SANTEN, R. A. Mechanisms for chain growth in Fischer-Tropsch synthesis over Ru(0001). **Journal of Catalysis**, v. 212, n. 2, p. 136–144, 2002.

COLETTA, V. C.; MARCOS, F. C. F.; NOGUEIRA, F. G. E.; BERNARDI, M. I. B.; MICHALOWICZ, A.; GONÇALVES, R. V.; ASSAF, E. M.; MASTELARO, V. R. In situ study of copper reduction in SrTi_{1-x}Cu_xO₃ nanoparticles. **Physica Chemistry Chemical Physics**, v. 18, n. 3, p. 2070–2079, 2016.

CORNELL, R. M.; SCHUWETMANN, U. **The iron oxide structure properties, reaction occurrences and uses**. 2 ed. New York: Wiley VCH, 1998. 50p.

DA SILVA, ANTONIO OSIMAR SOUSA. **Síntese e Caracterização de Catalisadores de Ferro e Cobalto Suportados nas Zeólitas HZSM-12 e HZSM-5 para a Conversão de Gás de Síntese em Hidrocarbonetos**. 2004. 111f. Tese (Doutorado em engenharia Química) - Departamento de engenharia química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2004.

DA SILVA, R. J.; PIMENTEL, A. F.; MONTEIRO, R. S.; MOTA, C. J. A. Synthesis of methanol and dimethyl ether from the CO₂ hydrogenation over Cu-ZnO supported on Al₂O₃ and Nb₂O₅. **Journal of CO₂ Utilization**, n. 2015, p. 1–6, 2016.

DAVIS, B. H. Fischer-Tropsch synthesis: Current mechanism and futuristic needs. **Fuel Processing Technology**, v. 71, n. 1-3, p. 157–166, 2001.

DENISE, B.; SNEEDEN, R. P. A.; BEGUIN, B.; CHERIFI, O. The effects of brief mindfulness intervention on acute pain experience: An examination of individual difference. **Applied Catalysis**, v. 30, p. 353–363, 1987.

DO NASCIMENTO, L. A. S.; TITO, L. M. Z.; ANGÉLICA, R. S.; DA COSTA, C. E. F.; ZAMIAN, J. R.; DA ROCHA FILHO, G. N. Esterification of oleic acid over solid acid catalysts prepared from Amazon flint kaolin. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 101, n. 3-4, p. 495–503, 2011.

EVANS, J. W.; WAINWRIGHT, M. S.; YOUNG, D. J. On the determination of copper surface area by reaction with nitrous oxide. **Applied Catalysis**, v. 7, p. 75–83, 1983.

FU, Y.; HONG, T.; CHEN, J.; AUROUX, A.; SHEN, J. Surface acidity and the dehydration of methanol to dimethyl ether. **Thermochimica Acta**, v. 434, n. 1-2, p. 22–26, 2005.

GALLO, J. M. R.; TEIXEIRA, S.; SCHUCHARDT, U. Synthesis and characterization of niobium modified montmorillonite and its use in the acid-catalyzed synthesis of beta-hydroxyethers. **Applied Catalysis a-General**, v. 311, p. 199–203, 2006.

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

GARCÍA-TRENCO, A.; MARTÍNEZ, A. Direct synthesis of DME from syngas on hybrid CuZnAl/ZSM-5 catalysts: New insights into the role of zeolite acidity. **Applied Catalysis A: General**, v. 411-412, p. 170–179, 2012.

GOLDEMBERG, J. Biomassa e energia. **Quimica Nova**, v. 32, n. 3, p. 582–587, 2009.

GRABOW, L. C.; MAVRIKAKIS, M. Mechanism of methanol synthesis on cu through CO₂ and CO hydrogenation. **ACS Catalysis**, v. 1, n. 4, p. 365–384, 2011.

GUERRA, D. L.; LEMOS, V. P.; ANGÉLICA, R. S.; AIROLDI, C. Influência da basicidade no processo de pilarização de esmectitas da região amazônica com íon de Keggin. **Ciencia & Tecnologia dos Materiais**, v. 17, n. 3-4, p. 27–32, 2005.

HARTADI, Y.; WIDMANN, D.; BEHM, R. J. CO₂ hydrogenation to methanol on supported Au catalysts under moderate reaction conditions: support and particle size effects. **ChemSusChem**, p. 1–11, 2014.

HASHIMOTO, K.; HANADA, Y.; MINAMI, Y.; KERA, Y. Conversion of methanol to dimethyl ether and formaldehyde over alumina intercalated in a montmorillonite. **Applied Catalysis A: General**, v. 141, n. 1-2, p. 57–69, 1996.

HAYER, F.; BAKHTIARY-DAVIJANY, H.; MYRSTAD, R.; HOLMEN, A.; PFEIFER, P.; VENVIK, H. J. Synthesis of dimethyl ether from syngas in a microchannel reactor-Simulation and experimental study. **Chemical Engineering Journal**, v. 167, n. 2-3, p. 610–615, 2011.

HERMAN, R.G; Klier, K; SIMMONS, G.W; FINN, B. P AND BULKO, J. . Catalytic synthesis of methanol from CO/H₂ of oxygenated products from carbon monoxide. The disadvantages of the Cu / ZnO catalyst: **Journal of Catalysis**, v. 56, n. 3, p. 407–429, 1979.

HUA, T.; AHLUWALIA, R.; EUDY, L.; SINGER, G.; JERMER, B.; ASSELIN-MILLER, N.; WESSEL, S.; PATTERSON, T.; MARCINKOSKI, J. Status of hydrogen fuel cell electric buses worldwide. **Journal of Power Sources**, v. 269, p. 975–993, 2014.

HUANG, F.; ZHONG, Y.; CHEN, J.; LI, S.; LI, Y.; WANG, F.; FENG, S. Nonenzymatic glucose sensor based on three different CuO nanomaterials. **Analytical Methods**, v. 5, n. 12, p. 3050, 2013.

IGP ENERGY. **Aplicações do metanol no cenário mundial**. 2015. Disponível em: <<http://igpenergy.com/products/methanol-overview/methanol/>>. Acesso em: 12 jan. 2015.

IGP ENERGY. **Demanda mundial de metanol**. 2015. Disponível em: <<http://igpenergy.com/products/methanol-overview/methanol/>>. Acesso em: 12 jan. 2015.

JADHAV, S. G.; VAIDYA, P. D.; BHANAGE, B. M.; JOSHI, J. B. Catalytic carbon dioxide hydrogenation to methanol: A review of recent studies. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 92, n. 11, p. 2557–2567, 2014.

JAMSHIDI, LCLA;BARBOSA, CMBM; NASCIMENTO, L. J. Catalytic dehydration of methanol to dimethyl ether (DME) using the Al₆₂Cu₂₅Fe_{12,5} quasicrystalline alloy. **Journal of Chemical Engineering & Process Technology**, p. 1–8, 2013.

JINGFA, D.; QI, S.; YULONG, Z.; SONGYING, C.; DONG, W. A novel process for preparation of a Cu/ZnO/Al₂O₃ ultrafine catalyst for methanol synthesis from CO₂ + H₂: comparison of various preparation methods. **Applied Catalysis A: General**, v. 139, n. 1-2, p. 75–85, 1996.

JOO, O. S.; JUNG, K. D.; HAN, S. H. Modification of H-ZSM-5 and γ -alumina with formaldehyde and its application to the synthesis of dimethyl ether from syngas. **Bulletin of the Korean Chemical Society**, v. 23, n. 8, p. 1103–1105, 2002.

KELLNER, C. Synthesis of oxygenated products from carbon monoxide and hydrogen over silica- and alumina-supported ruthenium catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 71, n. 2, p. 288–295, out. 1981.

KHODAKOV, A. Y.; GRIBOVAL-CONSTANT, A.; BECHARA, R.; ZHOLOBENKO, V. L. Pore size effects in fischer tropsch synthesis over cobalt-supported mesoporous silicas. **Journal of Catalysis**, v. 206, n. 2, p. 230–241, 2002.

KILO, M. Effect of the addition of chromium- and manganese oxides on structural and catalytic properties of copper/zirconia catalysts for the synthesis of methanol from carbon dioxide. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 126, n. 2-3, p. 169–184, 1997.

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, n. 3, p. 778–781, 2016.

KUBELKOVÁ, L.; NOVÁKOVÁ, J AND NEDOMOVÁ, K. Reactivity of surface species on zeolites in methanol conversion. **Journal of Catalysis**, v. 124, n. 2, p. 441–450, 1990.

LAMBERT, J.-F.; PONCELET, G. Acidity in pillared clays: origin and catalytic manifestations. **Topics in Catalysis**, v. 4, n. 1/2, p. 43–56, 1997.

LAPSEWICZ, J. A.; LOEH, H. J.; CHIPPERFIELD, J. R. The effect of catalyst porosity on methane selectivity in the Fischer-Tropsch reaction. **Journal of the Chemical Society, Chemical Communications**, n. 11, p. 913, 1993.

LEBARBIER, V. M.; DAGLE, R. A.; KOVARIK, L.; LIZARAZO-ADARME, J. A.; KING, D. L.; PALO, D. R. Synthesis of methanol and dimethyl ether from syngas over Pd/ZnO/Al₂O₃ catalysts. **Catalysis Science & Technology**, v. 2, n. 10, p. 2116, 2012.

LEFEVRE, G.; WALCARIUS, A.; EHRHARDT, J. J.; BESSIERE, J. Sorption of iodide on cuprite (Cu₂O). **Langmuir**, v. 16, n. 10, p. 4519–4527, 2000.

LI, J.; WEI, Y.; LIU, G.; QI, Y.; TIAN, P.; LI, B.; HE, Y.; LIU, Z. Comparative study of MTO conversion over SAPO-34, H-ZSM-5 and H-ZSM-22: Correlating catalytic performance and reaction mechanism to zeolite topology. **Catalysis Today**, v. 171, n. 1, p. 221–228, 2011.

LI, Y.; WANG, T.; YIN, X.; WU, C.; MA, L.; LI, H.; LV, Y.; SUN, L. 100 t/a-Scale demonstration of direct dimethyl ether synthesis from corn-cob-derived syngas. **Renewable Energy**, v. 35, n. 3, p. 583–587, 2010.

LI, Y.-N.; MA, R.; HE, L.-N.; DIAO, Z.-F. Homogeneous hydrogenation of carbon dioxide to methanol. **Catalysis Science & Technology**, v. 4, n. 6, p. 1498, 2014.

LIU, X.; LU, G.; YAN, Z.; BELTRAMINI, J. Recent advances in catalysts for methanol synthesis via hydrogenation of CO and CO₂. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 42, p. 6518–6530, 2003.

LIU, Z.; HU, P. A New insight into Fischer–Tropsch synthesis. **Journal of the American Chemical Society**, v. 124, n. 39, p. 11568–11569, 2002.

LU, R.; MAO, D.; YU, J.; GUO, Q. Enhanced activity of Cu – Fe / SiO₂ catalyst for CO hydrogenation to higher alcohols by pretreating the support with ammonia. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 25, p. 1–6, 2014.

LUCIA, U. Overview on fuel cells. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 30, p. 164–169, 2014.

LUNA, F. J.; SCHUCHARDT, U. Argilas pilarizadas - uma introdução. **Química Nova**, v. 22, n. 1, p. 104–109, 1999.

MAIHOM, T.; BOEKFA, B.; SIRIJARAENSRE, J.; NANOK, T.; PROBST, M.; LIMTRAKUL, J. Reaction mechanisms of the methylation of ethene with methanol and dimethyl ether over h-zsm-5: An ONIOM study. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 113, n. 16, p. 6654–6662, 2009.

MARCOS, F. C. F.; LUCRÉDIO, A. F.; ASSAF, E. M. Effects of adding basic oxides of La and/or Ce to SiO₂-supported Co catalysts for ethanol steam reforming. **RSC Advances**, v. 4, n. 83, p. 43839–43849, 2014.

MARCOS, F. C. F.; LUCRÉDIO, A. F.; ASSAF, J. M.; ASSAF, E. M. Methanol to C₂ and C₄ fuels over (Nb/Al)-pillared clay catalysts. **RSC Advances**, v. 6, n. 33, p. 27915–27921, 2016.

MARTINEZ-HUERTA, M.; GAO, X.; TIAN, H.; WACHS, I.; FIERRO, J.; BANARES, M. Oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene over alumina-supported vanadium oxide catalysts: Relationship between molecular structures and chemical reactivity. **Catalysis Today**, v. 118, n. 3-4, p. 279–287, 2006.

MO, X.; TSAI, Y. T.; GAO, J.; MAO, D.; GOODWIN, J. G. Effect of component interaction on the activity of Co/CuZnO for CO hydrogenation. **Journal of Catalysis**, v. 285, n. 1, p. 208–215, 2012.

MOORE, D. M.; REYNOLDS, R. C. **X - ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals**. 2.ed. New York: Oxford University press, 1997. 100p.

MORALES-CARRERA, A. M.; C. VARAJÃO, A. F. D.; GONÇALVES, M. A.; STACCHINI, A. S. Argilas bentoníticas da Península de Santa Elena, Equador: Pilarização, ativação ácida e seu uso como descolorante de óleo de soja. **Química Nova**, v. 32, n. 9, p. 2287–2293, 2009.

MORETTI, E.; LENARDA, M.; STORARO, L.; TALON, A.; MONTANARI, T.; BUSCA, G.; RODRÍGUEZ-CASTELLÓN, E.; JIMÉNEZ-LÓPEZ, A.; TURCO, M.; BAGNASCO, G.; FRATTINI, R. One-step synthesis of a structurally organized mesoporous CuO-CeO₂-Al₂O₃ system for the preferential CO oxidation. **Applied Catalysis A: General**, v. 335, n. 1, p. 46–55, 2008.

MOTA, C. J. A.; MONTEIRO, R. S.; MAIA, E. B. V.; PIMENTEL, A. F.; MIRANDA, J. L.; ALVES, R. M. B.; COUTINHO, P. L. A. Carbon dioxide as a feedstock for the chemical industry. Production of green methanol. **Revista Virtual de Química**, v. 6, n. 1, p. 44–59, 2014.

NAFRIA, R.; GENÇ, A.; IBÁÑEZ, M.; ARBIOL, J.; RAMÍREZ DE LA PISCINA, P.; HOMES, N.; CABOT, A. Co–Cu nanoparticles: synthesis by galvanic replacement and phase rearrangement during catalytic activation. **Langmuir**, v. 32, n. 9, p. 2267–2276, 2016.

NOGUEIRA, F. G. E.; LOPES, J. H.; SILVA, A. C.; GONÇALVES, M.; ANASTÁCIO, A. S.; SAPAG, K.; OLIVEIRA, L. C. A. Reactive adsorption of methylene blue on montmorillonite via an ESI-MS study. **Applied Clay Science**, v. 43, n. 2, p. 190–195, 2009.

NOYOLA, A.; MORGAN-SAGASTUME, J. M.; LÓPEZ-HERNÁNDEZ, J. E. Treatment of biogas produced in anaerobic reactors for domestic wastewater: Odor control and energy/resource recovery. **Reviews in Environmental Science and Biotechnology**, v. 5, n. 1, p. 93–114, 2006.

OLIVEIRA, R. L.; BITENCOURT, I. G.; PASSOS, F. B. Partial oxidation of methane to syngas on Rh/Al₂O₃ and Rh/Ce-ZrO₂ catalysts. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 24, n. 1, p. 68–75, 2013.

ORDOMSKY, V. V.; CAI, M.; SUSHKEVICH, V.; MOLDOVAN, S.; ERSEN, O.; LANCELOT, C.; VALTCHEV, V.; KHODAKOV, A. Y. The role of external acid sites of ZSM-5 in deactivation of hybrid CuZnAl/ZSM-5 catalyst for direct dimethyl ether synthesis from syngas. **Applied Catalysis A: General**, v. 486, p. 266–275, 2014.

ORTEGA, S. F.; ROCHA, K. M.; ZAIAT, M.; PONDOLFELLI, V. C. Aplicação de espumas cerâmicas produzidas via “gelcasting” em biorreator para tratamento anaeróbio de águas residuárias. **Cerâmica**, v. 2647, n. 304, p. 199–203, 2000.

PICHLER, H.; SCHULZ, H. Neuere erkenntnisse auf dem gebiet der synthese von kohlenwasserstoffen aus CO und H₂. **Chemie Ingenieur Technik - CIT**, v. 42, p. 1162–1174, 1970.

PINNAVAIA, T. J.; TZOU, M.-S.; LANDAU, S. D.; RAYTHATHA, R. H. On the pillaring and delamination of smectite clay catalysts by polyoxo cations of aluminum. **Journal of Molecular Catalysis**, v. 27, n. 1-2, p. 195–212, 1984.

PONTZEN, F.; LIEBNER, W.; GRONEMANN, V.; ROTHAEML, M.; AHLERS, B. CO₂-based methanol and DME - Efficient technologies for industrial scale production. **Catalysis Today**, v. 171, n. 1, p. 242–250, 2011.

PU, X.; LIU, N.; JIANG, Z.; SHI, L. Acidic and catalytic properties of modified clay for removing trace olefin from aromatics and its industrial test. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 51, n. 43, p. 13891–13896, 2012.

RASMUSSEN, P.; HOLMBLAD, P.; ASKGAARD, T. Methanol synthesis on Cu (100) from a binary gas mixture of CO₂ and H₂. **Catalysis letters**, v. 26, p. 373–381, 1994.

RITTERMEIER, A.; MIAO, S.; SCHRÖTER, M. K.; ZHANG, X.; VAN DEN BERG, M. W. E.; KUNDU, S.; WANG, Y.; SCHIMPF, S.; LÖFFLER, E.; FISCHER, R. A.; MUHLER, M. The formation of colloidal copper nanoparticles stabilized by zinc stearate: one-pot single-step synthesis and characterization of the core-shell particles. **Physical Chemistry Chemical Physics : PCCP**, v. 11, n. 37, p. 8358–8366, 2009.

ROCA JALIL, M. E.; BASCHINI, M.; RODRÍGUEZ-CASTELLÓN, E.; INFANTES-MOLINA, A.; SAPAG, K. Effect of the Al/clay ratio on the thiabendazol removal by aluminum pillared clays. **Applied Clay Science**, v. 87, p. 245–253, 2014.

ROSTAMI, R. B.; GHAVIPOUR, M.; BEHBAHANI, R. M.; AGHAJAFARI, A. Improvement of SAPO-34 performance in MTO reaction by utilizing mixed-template catalyst synthesis method. **Journal of Natural Gas Science and Engineering**, v. 20, p. 312–318, 2014.

ROSTAMI, R. B.; LEMRASKI, A. S.; GHAVIPOUR, M.; BEHBAHANI, R. M.; SHAHRAKI, B. H.; HAMULE, T. Kinetic modelling of methanol conversion to light olefins process over silicoaluminophosphate (SAPO-34) catalyst. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 106, p. 347–355, 2016.

RUCKENSTEIN, E.; HUL, Y. H. Methane partial oxidation over NiO MgO solid solution catalysts. **Applied Catalysis A-General**, v. 183, n. 1, p. 85–92, 1999.

SAEIDI, S.; AMIN, N. A. S.; RAHIMPOUR, M. R. Hydrogenation of CO₂ to value-added products - A review and potential future developments. **Journal of CO₂ Utilization**, v. 5, p. 66–81, 2014.

SEMELSBERGER, T. A. .; BORUP, R. L.; GREENE, H. L. Dimethyl ether (DME) as an alternative fuel. **Journal of Power Sources**, v. 156, n. 2, p. 497–511, 2006.

SHIMIZU, K. I.; HIGUCHI, T.; TAKASUGI, E.; HATAMACHI, T.; KODAMA, T.; SATSUMA, A. Characterization of Lewis acidity of cation-exchanged montmorillonite K-10 clay as effective heterogeneous catalyst for acetylation of alcohol. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 284, n. 1-2, p. 89–96, 2008.

SIBELE B. C. PERGHER. Preparación y propiedades de una arcilla montmorillonita pilareada con polihidroxidaciones de aluminio. **Química Nova**, v. 22, n. 5, p. 649–653, 1999.

ŚLIWA, M.; SAMSON, K.; RUGGIERO–MIKOŁAJCZYK, M.; ŻELAZNY, A.; GRABOWSKI, R. Influence of montmorillonite K10 modification with tungstophosphoric acid on hybrid catalyst activity in direct dimethyl ether synthesis from syngas. **Catalysis Letters**, v. 144, n. 11, p. 1884–1893, 2014.

SMETS, K.; SCHREURS, S.; CARLEER, R.; YPERMAN, J. Valorization of raspberry seed cake by flash and slow pyrolysis: Product yield and characterization of the liquid and solid fraction. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 107, p. 289–297, 2014.

SMITH, R. L.; SVELLE, S.; DEL CAMPO, P.; FUGLERUD, T.; ARSTAD, B.; LIND, A.; CHAVAN, S.; ATTFIELD, M. P.; AKPORIAYE, D.; ANDERSON, M. W. CHA/AEI intergrowth materials as catalysts for the Methanol-to-Olefins process. **Applied Catalysis A: General**, v. 505, p. 1–7, 2015.

SPATH, P. L.; DAYTON, D. C. Preliminary screening -- technical and economic assessment of synthesis gas to fuels and chemicals with emphasis on the potential for biomass-derived syngas. **National Renewable Energy Laboratory**, p. 1 – 160, 2003.

STUDDT, F.; SHARAFUTDINOV, I.; ABILD-PEDERSEN, F.; ELKJÆR, C. F.; HUMMELSHØJ, J. S.; DAHL, S.; CHORKENDORFF, I.; NØRSKOV, J. K. Discovery of a Ni-Ga catalyst for carbon dioxide reduction to methanol. **Nature Chemistry**, v. 6, n. 4, p. 320–324, 2 mar. 2014.

SUN, D.; YAMADA, Y.; SATO, S. Efficient production of propylene in the catalytic conversion of glycerol. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 175, p. 13–20, 2015.

SUN, K.; LU, W.; QIU, F.; LIU, S.; XU, X. Direct synthesis of DME over bifunctional catalyst: Surface properties and catalytic performance. **Applied Catalysis A: General**, v. 252, n. 2, p. 243–249, 2003.

SUN, Q.; FU, Y.; YANG, H.; AUROUX, A.; SHEN, J. Dehydration of methanol to dimethyl ether over Nb₂O₅ and NbOPO₄ catalysts: Microcalorimetric and FT-IR studies. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 275, n. 1-2, p. 183–193, 2007.

SUN, Z.; MENG, M.; ZHANG, L.; ZHA, Y.; ZHOU, X.; JIANG, Z.; ZHANG, S.; HUANG, Y. Highly efficient Zr-substituted catalysts CuZnAl_{1-x}Zr_xO used for hydrogen production via dimethyl ether steam reforming. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, n. 24, p. 18860–18869, 2012.

TAKEGUCHI, T.; YANAGISAWA, K.; INUI, T.; INOUE, M. Effect of the property of solid acid upon syngas-to-dimethyl ether conversion on the hybrid catalysts composed of Cu–Zn–Ga and solid acids. **Applied Catalysis A: General**, v. 192, n. 2, p. 201–209, 2000.

TEIXEIRA-NETO, É.; TEIXEIRA-NETO, Â. A. Chemical modification of clays: scientific and technological challenges for obtaining new value-added products. **Química Nova**, v. 32, n. 3, p. 809–817, 2009.

TIRELI, A. A.; MARCOS, F. C. F.; OLIVEIRA, L. F.; GUIMARÃES, I. D. R.; GUERREIRO, M. C.; SILVA, J. P. Influence of magnetic field on the adsorption of organic compound by clays modified with iron. **Applied Clay Science**, v. 97-98, n. October 2015, p. 1–7, 2014.

TOYIR, J.; RAMÍREZ DE LA PISCINA, P.; FIERRO, J. L. G.; HOMES, N. Catalytic performance for CO₂ conversion to methanol of gallium-promoted copper-based catalysts: Influence of metallic precursors. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 34, n. 4, p. 255–266, 2001.

VELDE, B.; MEUNIER, A. **The origin of clay minerals in soils and weathered rocks**. Heidelberg: Springer, 2008. 373p.

VOLPE, M.; D'ANNA, C.; MESSINEO, S.; VOLPE, R.; MESSINEO, A. Sustainable production of bio-combustibles from pyrolysis of agro-industrial wastes. **Sustainability (Switzerland)**, v. 6, n. 11, p. 7866–7882, 2014.

WANG, L.; YANG, L.; ZHANG, Y.; DING, W.; CHEN, S.; FANG, W.; YANG, Y. Promoting effect of an aluminum emulsion on catalytic performance of Cu-based catalysts for methanol synthesis from syngas. **Fuel Processing Technology**, v. 91, n. 7, p. 723–728, 2010.

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

WANG, Y.; ZHAO, W.; LI, Z.; WANG, H.; WU, J.; LI, M.; HU, Z.; WANG, Y.; HUANG, J.; ZHAO, Y. Application of mesoporous ZSM-5 as a support for Fischer-Tropsch cobalt catalysts. **Journal of Porous Materials**, v. 22, n. 2, p. 339–345, 2015.

WENDER, I. Reactions of synthesis gas. **Fuel Processing Technology**, v. 48, n. 3, p. 189–297, 1996.

WITOON, T.; PERMSIRIVANICH, T.; KANJANASOONTORN, N.; AKKARAPHATAWORN, C.; SEUBSAI, A.; FAUNGNAWAKIJ, K.; WARAKULWIT, C.; CHAREONPANICH, M.; LIMTRAKUL, J. Direct synthesis of dimethyl ether from CO₂ hydrogenation over Cu–ZnO–ZrO₂/SO₄^{2–}–ZrO₂ hybrid catalysts: effects of sulfur-to-zirconia ratios. **Catalysis Science and Technology**, v. 5, n. 4, p. 2347–2357, 2015.

WOJCIESZAK, R.; JASIK, A.; MONTEVERDI, S.; ZIOLEK, M.; BETTAHAR, M. M. Nickel niobia interaction in non-classical Ni/Nb₂O₅ catalysts. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 256, n. 1–2, p. 225–233, 2006.

WU, C.-T.; YU, K. M. K.; LIAO, F.; YOUNG, N.; NELLIST, P.; DENT, A.; KRONER, A.; TSANG, S. C. E. A non-syn-gas catalytic route to methanol production. **Nature Communications**, v. 3, p. 1050, 2012.

XIAO, Z.; JIN, S.; WANG, X.; LI, W.; WANG, J.; LIANG, C. Preparation, structure and catalytic properties of magnetically separable Cu–Fe catalysts for glycerol hydrogenolysis. **Journal of Materials Chemistry**, v. 22, n. 32, p. 16598–16605, 2012.

XIE, Q.; CHEN, P.; PENG, P.; LIU, S.; PENG, P.; ZHANG, B.; CHENG, Y.; WAN, Y.; LIU, Y.; RUAN, R. Single-step synthesis of DME from syngas on CuZnAl–zeolite bifunctional catalysts: the influence of zeolite type. **RSC Advances**, v. 5, n. 33, p. 26301–26307, 2015.

XU, M.; LUNSFORD, J. H.; GOODMAN, D. W.; BHATTACHARYYA, A. Synthesis of dimethyl ether (DME) from methanol over solid-acid catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 149, n. 2, p. 289–301, 1997.

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.

YU, K. M. K.; TONG, W.; WEST, A.; CHEUNG, K.; LI, T.; SMITH, G.; GUO, Y.; TSANG, S. C. E. Non-syngas direct steam reforming of methanol to hydrogen and carbon dioxide at low temperature. **Nature communications**, v. 3, p. 1230, 2012.

ZENG, B.; HOU, B.; JIA, L.; WANG, J.; CHEN, C.; LI, D.; SUN, Y. The intrinsic effects of shell thickness on the Fischer-Tropsch synthesis over core-shell structured catalysts. **Catalysis Science and Technology**, v. 3, n. 12, p. 3250–3255, 2013.

ZHANG, X.; WANG, G.; YANG, M.; LUAN, Y.; DONG, W.; DANG, R.; GAO, H.; YU, J. Synthesis of a Fe₃O₄–CuO@meso-SiO₂ nanostructure as a magnetically recyclable and efficient catalyst for styrene epoxidation. **Catalysis Science & Technology**, v. 4, n. 9, p. 3082, 2014.