

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

INSTITUTO DE QUÍMICA

Programa de Pós-Graduação em Química

Felipe Machado

Catalisadores de rênio multivalentes aplicados a hidrogenação de CO₂ em condições supercríticas

Versão corrigida da Dissertação conforme Resolução CoPGr 5890

O original se encontra disponível na Secretaria de Pós-Graduação do IQ-USP

Orientador: Prof. Dr. Pedro Miguel Vidinha Gomes

São Paulo/2023

Data do Depósito na SPG:

10/08/2023

Felipe Machado

Catalisadores de rênio multivalentes aplicados a hidrogenação de CO₂ em condições supercríticas

Dissertação apresentada ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Mestre em Ciências (Química).

Orientador: Prof. Dr. Pedro Miguel Vidinha Gomes

São Paulo

2023

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.

Ficha Catalográfica elaborada eletronicamente pelo autor, utilizando o programa desenvolvido pela Seção Técnica de Informática do ICMC/USP e adaptado para a Divisão de Biblioteca e Documentação do Conjunto das Químicas da USP

Bibliotecária responsável pela orientação de catalogação da publicação:
Marlene Aparecida Vieira - CRB - 8/5562

M149c	Machado, Felipe Catalisadores de rênio multivalentes aplicados a hidrogenação de CO ₂ em condições supercríticas / Felipe Machado. - São Paulo, 2023. 116 p.
	Dissertação (mestrado) - Instituto de Química da Universidade de São Paulo. Departamento de Química Fundamental. Orientador: Vidinha, Pedro Miguel Vidinha Gomes
	1. dióxido de carbono. 2. catálise heterogênea. 3. rênio. 4. fluido supercrítico. 5. hidrogenação. I. T. II. Vidinha, Pedro Miguel Vidinha Gomes, orientador.



Universidade de São Paulo
Instituto de Química

"Catalisadores de rênio multivalentes aplicados a hidrogenação de CO₂ em condições supercríticas"

FELIPE MACHADO

Dissertação de Mestrado submetida ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Ciências - no Programa de Química.

APROVADO(A) POR:

Prof. Dr. Pedro Miguel Vidinha Gomes
(Orientador e Presidente)

Prof. Dr. Douglas Gouvêa
EP - USP

Profa. Dra. Daniela Zanchet
IQ - UNICAMP

SÃO PAULO
11 de setembro de 2023

AGRADECIMENTOS

Agradeço, primeiramente, aos meus familiares que me apoiaram e me incentivaram durante todo o curso de mestrado no IQ-USP.

Ao prof. Pedro Vidinha por sua orientação, pelos inestimáveis ensinamentos sobre catálise heterogênea e pelas suas valiosas contribuições para o aperfeiçoamento deste trabalho.

Aos professores Lucas Rodrigues, Rômulo Ando, Vera Constantino, Thiago Carita, Roberto Torresi e Thiago Paixão do Instituto de Química da USP e aos professores da POLI-EQ Martin Schmal, Antonio Carlos, Reinaldo Giudice, Maria Helena e Luiz Kulay pelas suas majestosas aulas e preciosos ensinamentos que contribuíram de alguma forma para a discussão realizada neste trabalho.

Aos meus professores de graduação do DEQ/UFSCar, especialmente Prof. João Batista, Felipe Furlan e Luís Ruotolo, pela contribuição na minha formação profissional e pelos muitos ensinamentos que pude aproveitar para desenvolver esta dissertação de mestrado.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela bolsa de mestrado concedida (Processo: 131117/2021-1). A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e ao *Research Centre for Greenhouse Gas Innovation* (RCGI) pela recursos financeiros concedidos para a aquisição de insumos para a pesquisa.

Por último, também agradeço aos (ex-)colegas de laboratórios Laís, Karla, Miguel, Vinicius, Astrid, Rafael, Gabriel, Fernando, Bruno, Adolfo e Maitê, bem como as técnicas do laboratório, Georgia e Beatriz pela ajuda durante o mestrado.

RESUMO

Machado, F. **Catalisadores de rênio multivalentes aplicados a hidrogenação de CO₂ em condições supercríticas**. 2023. (116p). Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Química. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

Catalisadores heterogêneos de rênio suportados em diversos óxidos, particularmente TiO₂, têm se mostrado eficazes na promoção da conversão do dióxido de carbono em metanol por meio do processo de hidrogenação. Eles vêm demonstrando uma notável seletividade para a produção de metanol em uma ampla gama de condições reacionais, abrangendo baixas e altas pressões. No entanto, apesar do sucesso desses catalisadores, ainda há pouca compreensão sobre o papel que eles desempenham na ativação do CO₂. No presente estudo, pretendeu-se investigar as mudanças nas propriedades físico-químicas e no desempenho catalítico do ReO_x/TiO₂ sintetizado por diferentes precursores de rênio (VII), NH₄ReO₄ e Re₂O₇. Para isso, catalisadores com diferentes proporções mássicas, variando entre 4 e 14 wt. % Re., foram sintetizados empregando o método de impregnação úmida. Posteriormente, estes foram submetidos a uma série de técnicas de caracterização, incluindo Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), Difração de Raios-X (DRX), Redução a Temperatura Programada (TPR), Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios-X (XPS), Espectroscopia Raman, dentre outras. As análises revelaram diferentes composições de superfície, áreas superficiais, disponibilidade de sítios Re = O terminais e padrões de redutibilidade entre os dois tipos de catalisadores, que pode sugerir uma heterogeneidade na dinâmica de formação dos nanoclusters/nanopartículas na superfície do suporte TiO₂. Os ensaios catalíticos evidenciaram discrepâncias substanciais em relação à conversão de CO₂ e a seletividade para os produtos CO, CH₄ e CH₃OH entre os dois tipos de catalisadores, sob uma variedade de condições reacionais. Por fim, os catalisadores que utilizaram NH₄ReO₄ como precursor apresentaram maior propensão a geração de metanol a alta pressão e reagentes em condição estequiométrica, independentemente da temperatura. Enquanto isso, os catalisadores à base de Re₂O₇ demonstraram-se mais seletivos a metanol a 200 °C e razões H₂:CO₂ entre 1 e 3, independentemente da pressão total.

Palavras-chave: dióxido de carbono, catálise heterogênea, rênio, fluido supercrítico, hidrogenação.

ABSTRACT

Machado, F. **Multivalent rhenium catalysts applied to CO₂ hydrogenation under supercritical conditions.** 2023. (116p.). Masters Thesis - Graduate Program in Chemistry. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

Heterogeneous rhenium catalysts supported on various oxides, especially TiO₂, have been shown to be effective in promoting the conversion of carbon dioxide to methanol by hydrogenation. They have shown remarkable selectivity for methanol production over a wide range of reaction conditions, from low to high pressures. However, despite the success of these catalysts, there is still little understanding of the role they play in CO₂ activation. The aim of this study was to investigate changes in the physicochemical properties and catalytic performance of ReO_x/TiO₂ synthesized using different rhenium (VII) precursors, NH₄ReO₄ and Re₂O₇. For this purpose, catalysts with different mass ratios, ranging from 4 to 14 wt% Re, were synthesized by the wet impregnation method. They were then subjected to a series of characterization techniques, including transmission electron microscopy (TEM), X-ray diffraction (XRD), temperature programmed reduction (TPR), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), and Raman spectroscopy, among others. The characterizations revealed different surface compositions, surface areas, availability of terminal Re = O sites and reducibility patterns between the two types of catalysts, which may indicate a heterogeneity in the formation dynamics of nanoclusters/nanoparticles on the surface of the TiO₂ support. The catalytic tests showed significant discrepancies in CO₂ conversion and selectivity for the products CO, CH₄ and CH₃OH between the two types of catalysts under a variety of reaction conditions. Finally, the catalysts using NH₄ReO₄ as a precursor were more likely to produce methanol at high pressure and stoichiometric reactants, regardless of temperature. Meanwhile, the Re₂O₇-based catalysts were more selective for methanol at 200°C and H₂:CO₂ ratios between 1 and 3, regardless of total pressure.

Keywords: carbon dioxide, heterogeneous catalysis, rhenium, supercritical fluid, hydrogenation.

Lista de Figuras

Figura 1 – Estrutura de Lewis: (a) óxido de rênio (VII) e (b) perrenato de amônio.....	16
Figura 2 – Estruturas 3D da célula unitária do: (a) óxido de rênio (VII) e (b) perrenato de amônio.....	16
Figura 3 – Modos de ativação de H ₂ em óxidos metálicos.....	20
Figura 4 – Estruturas 3D da célula unitária do TiO ₂ (a), arranjos cristalográficos (b), e morfologias de equilíbrio definidas pelo método de construção de Wulff (c).....	23
Figura 5 – Tipos de defeitos pontuais: (a) ausência de defeitos, (b) defeitos intersticiais, (c) vacância de oxigênio e (d) vacância de Ti.....	24
Figura 6 – Possíveis modos de adsorção de CO ₂ em diferentes tipos de óxidos metálicos.....	26
Figura 7 – (a) caracterização geométrica de diferentes adsorvatos em defeitos pontuais no plano cristalográfico (110) do TiO ₂ (anatásio); (b) formação de hidroxilas de superfície no TiO ₂	27
Figura 8 – Diferentes opções de captura, utilização e armazenamento de CO ₂ .	32
Figura 9 – Diagrama do orbital molecular da molécula de CO ₂	34
Figura 10 – Transição do CO ₂ através de várias fases. (a) subcrítico; (b)–(g) transição através do ponto crítico; (h) fluido supercrítico; (i) entre fluido supercrítico e vapor superaquecido; (j) vapor superaquecido; (k) fluido comprimido; e (l) entre fluido comprimido e fluido supercrítico.....	35
Figura 11 – Mecanismos de reação para a formação de metanol (H ₃ COH): formato (em vermelho), RWGS (em azul) e Trans-COOH (em verde).....	40
Figura 12 – Sistema de reação em batelada.....	50
Figura 13 – Imagens de MET do TiO ₂ -P25 submetido ao tratamento térmico com H ₂	53
Figura 14 – Imagens de MET e distribuição de partículas dos catalisadores ReO _x /TiO ₂ (NH ₄ ReO ₄): (a) e (b) 5.8 wt.% Re e (c) e (d) 14.0 wt.% Re, respectivamente.....	53
Figura 15 – Imagens de MET e distribuição de partículas dos catalisadores ReO _x /TiO ₂ (Re ₂ O ₇): (a) e (b) 4.3 wt.% Re; (c) e (d) 14.2 wt.% Re, respectivamente.....	54
Figura 16 – Padrões de difração de raio X dos catalisadores impregnados: (a) NH ₄ ReO ₄ sem tratamento térmico; (b) NH ₄ ReO ₄ após o tratamento térmico (redução) com fluxo de H ₂ a 500°C por 1h; (c) Re ₂ O ₇ sem tratamento térmico (ST); e (d) Re ₂ O ₇ após o tratamento térmico com fluxo de H ₂ a 500°C por 1h.....	58

Figura 17 – Perfis de TPR - H ₂ dos catalisadores impregnados não reduzidos com diferentes teores dos precursores: (a) NH ₄ ReO ₄ e (b) Re ₂ O ₇	60
Figura 18 – Espectros de XPS do nível Re 4f dos catalisadores reduzidos, ReO _x /TiO ₂ : (a) 5.8 wt.% Re (NH ₄ ReO ₄), (b) 14.0 wt.% Re NH ₄ ReO ₄ , (c) 4.3 wt.% Re (Re ₂ O ₇) e (d) 14.2 wt.% Re (Re ₂ O ₇).....	63
Figura 19 – Espectros Raman do suporte (TiO ₂ - puro): sem tratamento (ST) e submetido ao tratamento térmico com hidrogênio.....	66
Figura 20 – Espectros Raman dos catalisadores com o precursor NH ₄ ReO ₄ : (a) sem tratamento, (b) sem tratamento com ampliação na região 800 – 1100 cm ⁻¹ , (c) reduzidos e (d) reduzidos com ampliação na região de 900 – 1100 cm ⁻¹	69
Figura 21 – Espectros Raman dos catalisadores com o precursor Re ₂ O ₇ : (a) sem tratamento, (b) sem tratamento com ampliação na região 900 – 1100 cm ⁻¹ , (c) reduzidos e (d) reduzidos com ampliação na região de 900 – 1100 cm ⁻¹	70
Figura 22 – Possíveis sítios terminais de (M=O) _n (n = 3, 2 e 1, respectivamente) em TiO ₂ – P25 em função da temperatura.....	71
Figura 23 – Variação da razão H ₂ :CO ₂ , R, e da temperatura a pressão total constante nos catalisadores ReO _x /TiO ₂ (NH ₄ ReO ₄) e ReO _x /TiO ₂ (Re ₂ O ₇), sendo R1 = 1, R3 = 3 e R4 = 4.....	74
Figura 24 – Variação da pressão total e da temperatura nos catalisadores 6ReO _x /TiO ₂ (NH ₄ ReO ₄).....	77
Figura 25 – Variação da pressão total e da temperatura nos catalisadores 6ReO _x /TiO ₂ (Re ₂ O ₇).....	78
Figura 26 – Variação dos teores de Re nos catalisadores ReO _x /TiO ₂ (NH ₄ ReO ₄) em diferentes condições experimentais.....	83
Figura 27 – Variação dos teores de Re nos catalisadores ReO _x /TiO ₂ (Re ₂ O ₇) em diferentes condições experimentais.....	85
Figura A1.1 – Espectro de EDS do catalisador ReO _x /TiO ₂ (Re ₂ O ₇)- 4.3 wt. % da Figura 14 (b).....	111
Figura A2.1 – Isotermas de adsorção-dessorção de N ₂ :(a) TiO ₂ -P25 e (b) TiO ₂ -P25 submetido ao tratamento térmico com H ₂	112
Figura A2.2 – Isotermas de adsorção-dessorção de N ₂ :(a) e (b) NH ₄ ReO ₄ /TiO ₂ ; (c) e (d) ReO _x /TiO ₂ (NH ₄ ReO ₄) submetido ao tratamento térmico com H ₂	112
Figura A2.3 – Isotermas de adsorção-dessorção de N ₂ :(a) e (b)Re ₂ O ₇ /TiO ₂ ; (c) e (d) ReO _x /TiO ₂ (Re ₂ O ₇) submetido ao tratamento térmico com H ₂	113
Figura A3.1 – Espectro Raman: (a) óxidos de rênio e (b) perrenato de amônio, ambos comerciais.....	114

Lista de Tabelas

Tabela 1 –	Propriedades do Re_2O_7 e NH_4ReO_4	17
Tabela 2 –	Propriedades termodinâmicas de alguns compostos químicos.....	36
Tabela 3 –	Entalpia e Energia livre de Gibbs das reações químicas.....	39
Tabela 4 –	Fração mássica de Re nas amostras por ICP.....	51
Tabela 5 –	Área superficial específica do suporte e dos catalisadores sem tratamento (ST) e submetidos ao tratamento térmico (TT) com H_2	55
Tabela 6 –	Energia de ligação e FWHM das transições $4f_{7/2}$ e $4f_{5/2}$ das espécies superficiais de rênio, e composição das espécies de rênio na superfície do catalisador.....	64
Tabela 7 –	Desempenho catalítico médio em condições supercríticas sob diferentes temperaturas e razões $\text{H}_2:\text{CO}_2$	75
Tabela 8 –	Desempenho catalítico médio em condições supercríticas sob diferentes pressões totais e temperatura.....	78
Tabela 9 –	Resultados catalíticos em condições supercríticas dos catalisadores sintetizados com o precursor NH_4ReO_4 em termos de taxa de conversão do CO_2 e STY dos produtos principais.....	83
Tabela 10 –	Resultados catalíticos em condições supercríticas dos catalisadores sintetizados com o precursor Re_2O_7 em termos de taxa de conversão do CO_2 e STY dos produtos principais.....	85

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	13
2. OBJETIVOS.....	14
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	15
3.1. A química do rênio.....	15
3.2. Dióxido de titânio (TiO ₂) como suporte catalítico.....	22
3.3. CO ₂ : do rejeito ao resíduo valorizado.....	29
3.4. Reações catalíticas em fluido supercrítico.....	35
3.5. Hidrogenação do CO ₂ a metanol: termodinâmica e cinética.....	37
3.6. Fatores físico-químicos e propriedades dos materiais que modulam o desempenho catalítico.....	42
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	44
4.1. Síntese dos catalisadores ReO _x /TiO ₂	44
4.2. Técnicas de caracterizações dos catalisadores.....	45
4.1.1. Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado.....	45
4.1.2. Microscopia Eletrônica de Transmissão.....	45
4.1.3. Área Superficial Específica.....	46
4.1.4. Difração de Raios X.....	46
4.1.5. Redução em Temperatura Programada.....	47
4.1.6. Espectroscopia Fotoeletrônica por Raios X.....	47
4.1.7. Espectroscopia Raman.....	48
4.3. Reações Catalíticas.....	49
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	51
5.1.1. Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado.....	51
5.1.2. Microscopia Eletrônica de Transmissão.....	52
5.1.3. Área Superficial Específica.....	55
5.1.4. Difração de Raios X.....	57
5.1.5. Redução em Temperatura Programada.....	59
5.1.6. Espectroscopia Fotoeletrônica por Raios X.....	62
5.1.7. Espectroscopia Raman.....	66
5.2. Desempenho catalítico.....	73
5.2.1. Influência da temperatura, pressão e razão H ₂ :CO ₂	73
5.2.2. Influência do teor de rênio.....	82

6. CONCLUSÃO.....	89
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	90
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	91
APÊNDICE.....	111
APÊNDICE I– Espectroscopia de Raios X de Energia Dispersiva (EDS).....	111
APÊNDICE II – Isotermas de adsorção-dessorção de N ₂	112
APÊNDICE III – Espectros Raman de óxidos de rênio puros comerciais	114
SÚMULA CURRICULAR.....	115

1. INTRODUÇÃO

O dióxido de carbono (CO_2) tem sido objeto de discussão na comunidade global nos últimos anos devido à sua associação com as mudanças climáticas, sendo apontado como um dos principais contribuintes para esse cenário. Nesse contexto, a humanidade enfrenta o desafio de reduzir as emissões dos gases do efeito estufa (GEE), especialmente o CO_2 , visando evitar um cenário climático catastrófico.

Embora muitos países já tenham estabelecido metas ambiciosas para mitigar as emissões no longo prazo, o relatório de 2021 do Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente indica que ações mais enérgicas em escala global são imprescindíveis para atingir o objetivo do Acordo de Paris, caso contrário a temperatura média da Terra poderá ultrapassar $2,0\text{ }^\circ\text{C}$ ¹. Além disso, o 6º Relatório do Painel Intergovernamental sobre Mudanças Climáticas assinala que para evitar o aquecimento médio do planeta em $2\text{ }^\circ\text{C}$, em relação ao nível pré-industrial, será necessário o uso de tecnologias de captura, conversão, utilização e armazenamento de CO_2 ². Apesar da enorme quantidade de publicações na área, os investimentos público e privado para impulsionar as pesquisas nesta temática ainda são insuficientes.

Diante desse cenário desafiador, o presente trabalho visa contribuir com este esforço global, especialmente no âmbito da área de conversão de CO_2 a produto de valor agregado. Para isso, serão estudados catalisadores baseados em rênio sintetizados por diferentes fontes de precursores suportados em dióxido de titânio (TiO_2), a saber NH_4ReO_4 e Re_2O_7 . Catalisadores de rênio já vem sendo testados na hidrogenação em CO_2 a metanol em diferentes condições reacionais com bons resultados catalíticos, que poderá ser constatado ao longo desta dissertação.

Este trabalho teve como base inicial de estudo o catalisador $\text{ReO}_x/\text{TiO}_2$ (6 wt.%) desenvolvido pela Dra. Maitê Gothe³ no Instituto de Química da USP. Diferente do trabalho anterior, aqui foram investigados outros teores de Re depositado ao suporte, a possibilidade de substituição do precursor Re_2O_7 pelo NH_4ReO_4 sem prejuízos catalíticos, mudanças nas propriedades físico-químicas do $\text{ReO}_x/\text{TiO}_2$ com a variação do precursor e a composição mássica de rênio, bem como outras condições reacionais. Assim, com este trabalho pretende-se contribuir para a elucidação de algumas de suas propriedades catalíticas e tentar tornar a produção do catalisador $\text{ReO}_x/\text{TiO}_2$ mais econômica.

2. OBJETIVOS

Objetivo Geral:

- Examinar o efeito da mudança do precursor de rênio (VII) e da composição mássica de elemento ativo depositada na superfície do $\text{ReO}_x/\text{TiO}_2$, no que concerne às suas propriedades físico-químicas e ao seu desempenho catalítico.

Objetivos Específicos:

- Desenvolver o $\text{ReO}_x/\text{TiO}_2$ à base de diferentes compostos de rênio (VII) pelo método de impregnação úmida com fração mássica entre 5 – 20 wt% Re nominal;
- Determinar propriedades físico-químicas dos catalisadores sintetizados através de caracterizações de superfície, estruturais, eletrônicas e morfológicas;
- Realizar ensaios catalíticos para a promoção da reação de hidrogenação do CO_2 em condições supercríticas em um reator batelada;
- Investigar a influência da temperatura, pressão e razão $\text{H}_2:\text{CO}_2$ no desempenho catalítico do $\text{ReO}_x/\text{TiO}_2$;
- Avaliar a influência da variação do teor de Re no desempenho catalítico do $\text{ReO}_x/\text{TiO}_2$, em termos de produtividade por massa de elemento ativo;
- Comparar as propriedades físico-químicas e a performance catalítica do $\text{ReO}_x/\text{TiO}_2$ sintetizado pelos diferentes precursores.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Nesta seção serão abordados o referencial teórico fundamental acerca dos principais tópicos de discussão envolvido neste trabalho, que incluem: estrutura cristalina e propriedades dos precursores e suporte, visão geral em relação ao uso de CO₂ em processos catalíticos heterogêneos, fluido supercrítico, termodinâmica e cinética de reação de hidrogenação de CO₂ a metanol, e os fatores físico-químicos que modulam a conversão e seletividade dos catalisadores nanoestruturados.

3.1. A química do rênio

O rênio (Re) é um elemento químico pertencente ao Grupo 7, juntamente com o manganês e o tecnécio, sendo classificado como um metal de transição. O seu número atômico é o 75 e apresenta a seguinte configuração eletrônica [Xe]4f¹⁴5d⁵6s². Em condição atmosférica, seu estado mais estável é a forma sólida e pode existir em múltiplos estados de oxidação (-3 a +7), os mais comuns são +3, +4, +6 e +7⁴. O Re é considerado um dos metais mais resistentes à temperatura em razão do seu elevado ponto de fusão e ebulição, 3182 °C e 5597 °C respectivamente. Além disso, é um dos mais densos da tabela periódica, 21.03 g cm⁻³⁵. Na natureza, é encontrado como uma mistura de isótopos (¹⁸⁵Re e ¹⁸⁷Re) e estima-se que a sua abundância é muito baixa, na ordem de 0.7 ppm, em relação a todos os metais⁶. Com isso, este elemento costuma ser categorizado como um metal nobre.

O método de produção de rênio metálico dominante na indústria tem início a partir do perrenato de amônio, NH₄ReO₄, sendo obtido pela redução em atmosfera de hidrogênio à alta temperatura^{4,6}. Os outros compostos de rênio também podem ser sintetizados por meio do NH₄ReO₄, especialmente o Re₂O₇ e o ReO₂. Com a mudança das condições de síntese, tais como aquecimento, atmosfera, reagente e outros, uma grande variedade de compostos de rênio são possíveis de serem sintetizados. Graças a suas propriedades físico-químicas e seus múltiplos estados de oxidação, o rênio pode ser utilizado na produção de ligas com alta resistência térmica e mecânica^{7,8}, revestimento⁹, síntese orgânica¹⁰ e catálise homogênea¹¹ e heterogênea¹².

No que concerne a esta última aplicação, tema deste trabalho, os principais compostos empregados para a obtenção de nonoclusters/nanopartículas de rênio e/ou óxidos são os precursores: Re_2O_7 , óxido de rênio (VII) e o NH_4ReO_4 . As suas estruturas químicas de Lewis estão disponíveis na Figura 1. Por terem natureza química distinta, um composto iônico e um óxido covalente, as suas propriedades físico-químicas e estrutura cristalina também refletem esta diferenciação, conforme ilustra a Figura 2.

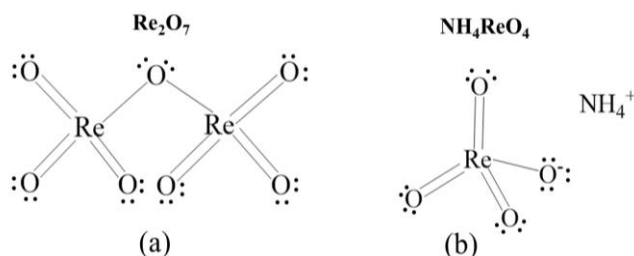


Figura 1 – Estrutura de Lewis: (a) óxido de rênio (VII) e (b) perrenato de amônio.

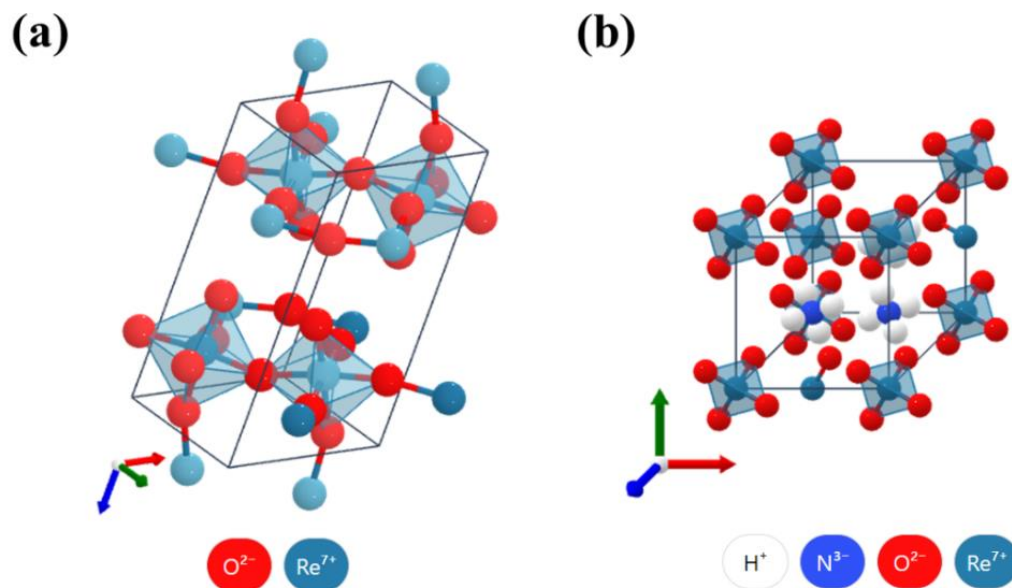


Figura 2 – Estruturas 3D da célula unitária do: (a) óxido de rênio (VII) e (b) perrenato de amônio. Extraído e adaptado de *The Materials Project*¹³.

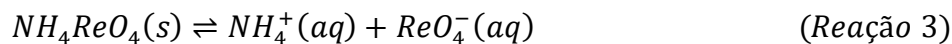
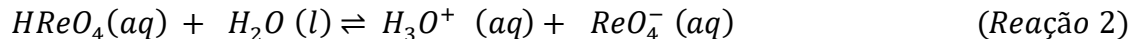
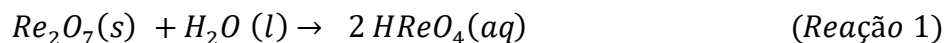
Do ponto de vista estrutural, o NH_4ReO_4 possui um sistema cristalográfico tetraédrico. Sua rede cristalina é composta por duas espécies de tetraedros, $[\text{NH}_4]$ e $[\text{ReO}_4]$. Por sua vez, o Re_2O_7 possui simetria ortorrômbica e é constituído de uma rede com octaedros $[\text{ReO}_6]$ e tetraedros $[\text{ReO}_4]$ alternados, unidos pelo compartilhamento de um vértice em comum¹⁴. Outros parâmetros de rede do Re_2O_7 e NH_4ReO_4 estão disponíveis na Tabela 1. A espécie molecular de Re_2O_7 é constituída pelo agrupamento de dois clusters ReO_3^- compartilhando um átomo de O central em comum: ${}^3\text{ORe} - \text{O} - \text{ReO}_3$ ^{15,16}.

PARÂMETRO	Re_2O_7	NH_4ReO_7
Densidade ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	5.84	3.72
Massa molecular ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)	484.41	268.23
Ponto de Fusão ($^\circ\text{C}$)	~ 300	~ 395
Ponto de Ebulição ($^\circ\text{C}$)	~ 360	se decompõe antes do PE
N_{ox} do rênio	+7	+7
Grupo espacial	$\text{P}2_12_12_1$	$\text{I}4_1/a$
Grupo pontual	222	4/m
Sistema cristalográfico	Ortorrômbica	Tetragonal

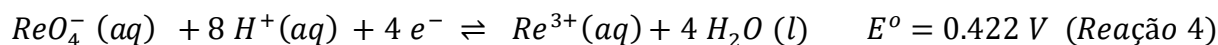
Fonte: *The Materials Project*¹³, *GESTIS*¹⁷ e Nadler (2012)⁶.

Tabela 1 – Propriedades do Re_2O_7 e do NH_4ReO_4 .

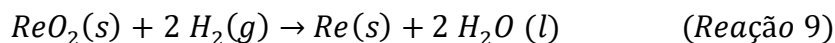
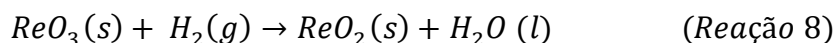
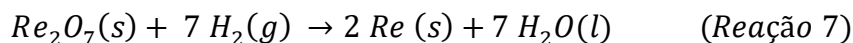
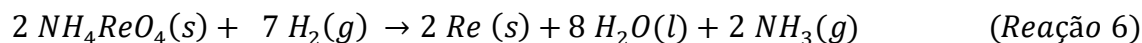
A compreensão da química em solução aquosa, atmosfera redutora e oxidante, e aquecimento dos compostos de rênio é fundamental para elucidar o seu papel como elemento ativo de reações catalíticas. Ambos os compostos utilizados como precursores de rênio neste trabalho são muito solúveis em água. De acordo com literatura, o Re_2O_7 é bastante reativo em água e sofre decomposição formando o ácido perrênico (HReO_4)¹⁸, um ácido forte e corrosivo com $\text{pK}_a = -1.25$ ¹⁹, que se dissocia em íon hidrônio (H_3O^+) e o íon perrenato (ReO_4^-). O sal de perrenato se decompõe em solução aquosa gerando uma solução eletrolítica composta de cátions NH_4^+ e ânions ReO_4^- . As reações envolvidas no processo de dissolução são:



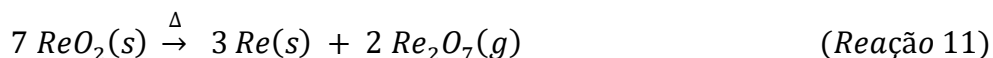
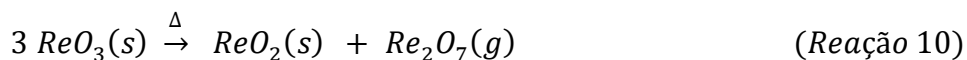
Diferente do íon permanganato (MnO_4^-), um agente oxidante forte, o poder de oxidação do íon ReO_4^- é baixo devido o Re ser menos eletropositivo do que o Mn, o mesmo sucede com o Tc^4 . Ademais, ReO_4^- em meio ácido pode ser reduzido a $\text{Re}^{3+}(aq)$, e em seguida reduzido a Re metálico através das seguintes reações:



Por sua boa solubilidade em meio aquoso, estes dois precursores podem ser utilizados como precursores de rênio para síntese de catalisadores baseados em Re através do método de impregnação úmida incipiente. O que não ocorre com o ReO_2 , ReO_3 e Re que são insolúveis em meio aquoso, requerendo outros métodos de deposição em suporte catalíticos, por exemplo deposição química a vapor e/ou deposição atômica. Sua atividade catalítica está associada à ativação do catalisador em atmosfera redutora com H_2 aquecido. Em contato com hidrogênio sob temperaturas superiores a 300°C , as seguintes reações podem ocorrer^{20,21}:



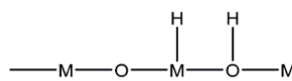
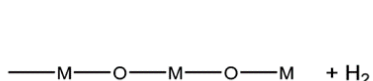
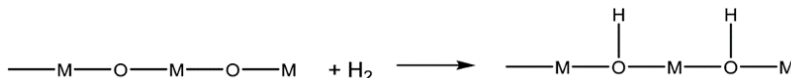
A redução total de óxido de rênio em rênio metálico em temperatura inferior a 700 °C, Reação 6 e 7, é impedida devido à competição com a reação de desproporcionamento da espécie ReO_3 ^{21,22}, Reação 10. Contudo, frações de rênio metálico podem ser formadas. Além disso, ReO_3 , NH_4ReO_4 e Re_2O_7 sólidos sob elevada temperatura podem sofrer sublimação com consequente formação de óxido de rênio (VII) gasoso^{23–28}. O composto Re_2O_5 reage rapidamente via reação de desproporcionamento obtendo com produto espécies de Re (IV) e Re (VII)⁴. Além disso, o ReO_2 quando aquecido acima de 900 °C pode sublimar e reagir gerando Re_2O_7 e rênio metálico, Reação 11^{6,27}.



Outro fenômeno que ocorre com óxidos metálicos na presença de hidrogênio é a dissociação homolítica ou heterolítica do H_2 na sua superfície. De acordo com Jia *et al.* (2017)²⁹, existe a possibilidade de formação de diferentes sítios superficiais. Em óxidos estequiométricos e não-estequiométricos, a região superficial estar suscetível a formação de sítios de hidreto (–MH) e ácidos de Bronsted (–OH), conforme ilustra a Figura 3 (a) – (b). A hidrogenação de hidroxilas de superfície em óxidos não-estequiométricos com defeitos pontuais, Figura 3 (c), é favorável em consequência da clivagem heterolítica do H_2 adsorvido a uma região anisotrópica (–M – [O] – M), como efeito da mudança da polarização eletrônica da ligação H – H.

Em atmosfera oxidante, o Re metálico e os compostos de rênio de baixa valência (> +7) é vulnerável a reação de oxidação na presença de O_2 em excesso e a temperatura acima de 150 °C^{14,30}. Por exemplo, a formação de Re_2O_7 a partir de pós de rênio metálico ocorre em aproximadamente 350 °C⁶. Em temperaturas baixas, as cinéticas de reação de oxidação são lentas. Com isso, óxidos de rênio aquecidos são capazes de se oxidar quando exposto ao ar atmosférico.

(a) Dissociação homolítica do H_2 em óxidos metálicos estequiométricos e não-estequiométrico



(b) Dissociação heterolítica do H_2 em óxidos metálicos estequiométricos e não-estequiométrico

(c) Dissociação heterolítica do H_2 em óxidos metálicos não-estequiométricos com defeitos pontuais.

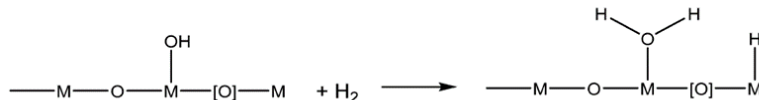


Figura 3 – Modos de ativação de H_2 em óxidos metálicos. Extraído e adaptado de Jia *et al.* (2017)²⁹.

No tocante a suportes catalíticos úteis à deposição de Re, os mais usados são o Al_2O_3 e o TiO_2 ^{15,31–35}. Contudo, outros suportes também vêm sendo investigados. Por exemplo, Ting *et al.* (2019)³⁶ avaliaram o desempenho catalítico de catalisadores de rênio (1 wt. %) na reação de hidrogenação de CO_2 a metanol à baixa temperatura em diferentes suportes: TiO_2 , ZrO_2 , Al_2O_3 , SiO_2 , carbono, CeO_2 , MgO e SnO_2 . Dentre todos os catalisadores estudados, somente o Re/TiO_2 resultou em seletividade acima de 80% para o metanol nas condições de reação. As condições foram: 6 MPa, $H_2/CO_2 = 5$, 150 °C e operação em batelada. Os outros catalisadores exibiram seletividade para o metanol abaixo de 1 %, com seletividade direcionada para a formação de CO e CH_4 .

Recentemente, Shen *et al.* (2022)³⁷ avaliaram o desempenho de Re/InO_2 na reação de hidrogenação de CO_2 a metanol em diferentes frações mássicas (0.25 – 10 wt. % Re). As reações de hidrogenação foram executadas em um reator de leito fixo em regime contínuo, 5 MPa, $H_2/CO_2 = 4$, 200 – 300 °C. Os resultados revelaram que frações mássicas de até 1 wt.% Re favorece a seletividade da reação para a formação de metanol, enquanto que frações superiores a 1 wt. % torna a metanação do CO_2 mais seletiva. Os pesquisadores atribuíram estes resultados ao fenômeno de interação metal-suporte que promove uma maior dispersão das partículas de Re e a formação de sítios catiônicos de Re nos catalisadores contendo baixo teor do elemento ativo.

Maiores teores do metal favorecem a formação de partículas com grandes dimensões, sendo uma possível causa para a geração de 100% de CH₄ no catalisador Re (10 wt.%)/In₂O₃.

Em outro estudo, 5 wt. % Re foi depositado pelo método de impregnação úmida em ZrO₂ dopada com SO₄ e WO₃ para a reação de hidrogenação de CO₂, com foco na produção de CO ³⁸. Os resultados indicaram seletividade para o CO superior a 94% para o catalisador baseado em SO₄/ZrO₂ e seletividade direcionada para o metano no catalisador dopado com WO₃. Os testes catalíticos foram executados em reator de leito fixo sob pressão atmosférica, razão H₂:CO₂ = 2, velocidade espacial de 1285 h⁻¹ e temperatura variando entre 250 °C a 400 °C. A diferença no desempenho catalítico deste catalisador está associada com propriedades ácidas do suporte, que afetam as propriedades texturais da sua superfície, mais precisamente no fenômeno de sinterização de partículas e área superficial.

ReO_x/ZrO₂ e ReO_x/SiO₂ em diferentes frações mássicas (5 - 18 wt. % Re) foram avaliados por Bassi *et al.* (2021)³⁹ para a conversão de ácido levulínico em γ - valerolactona (GVL). Neste estudo, as reações aconteceram em operação batelada a 200 °C e 5 MPa de H₂ durante 3 h. Todos os catalisadores apresentaram seletividade para GVL acima de 90 %, contudo a maior conversão foi obtida com o ReO_x/SiO₂ (~ 90 %) em relação a 60% do outro catalisador. A razão para este fenômeno foi atribuída a maior interação entre a ZrO₂ e o ReO_x com consequente modificação das propriedades eletrônicas dos sítios catalíticos, o que não ocorre no catalisador ReO_x/SiO₂.

A reação de carbonilação do metanol a ácido acético (AA) também foi testada empregando ReO_x/SiO₂ em diferentes composições (1, 5, 10 e 20 wt.% Re) por Qi *et al.* (2020)⁴⁰. Os pesquisadores alcançaram com os catalisadores contendo até 10 wt.% Re uma conversão do metanol próximo a 60% e seletividade para o AA ~ 90 % através reator de leito fixo operando à pressão atmosférica e temperatura entre 220 – 250 °C. A seletividade para o AA foi reduzida para ~ 20% nas mesmas condições de reação avaliadas com o catalisador 20 wt. % Re. Seu baixo desempenho catalítico ocorreu devido a formação de clusters de ReO_x ao invés de espécies atômicas dispersas, sendo o que acontece nos outros catalisadores menos concentrados com Re.

Por fim, variados catalisadores baseados em ReO_x tiveram o seu desempenho catalítico avaliado por Yuan e Iwasawa (2002)⁴¹ na reação de oxidação seletiva de metanol a metilal. Os suportes investigados foram TiO₂ (anatásio e rutilo), V₂O₅, ZrO₂, α -Fe₂O₃, γ -Fe₂O₃, SiO₂,

α -Al₂O₃, Sb₂O₃, Bi₂O₃ e MoO₃. Para os testes catalíticos, um reator de leito fixo foi empregado e as seguintes condições experimentais foram adotadas: pressão atmosférica, GHSV = 40 000 mL h⁻¹ gcat⁻¹, mistura He/O₂/CH₃OH na proporção 86.3/9.7/4.0 (mol %), respectivamente, e temperaturas entre 473–553 K. Dentre todos os catalisadores estudados, apenas ReO_x/α-Fe₂O₃, ReO_x/γ-Fe₂O₃ e ReO_x/V₂O₅ exibiram os melhores resultados, seletividades para o metilal entre 90 – 94% em conversão do metanol 15 – 49%, ambos a 513 K. Com base nos resultados, os autores suspeitam que a capacidade redox dos óxidos de rênio entre Re(IV) e Re(VII) e a acidez apropriada dos ReO_x desempenham papéis importante no mecanismo da reação para a formação do metilal.

3.2. Dióxido de titânio (TiO₂) como suporte catalítico

O dióxido de titânio, também comumente chamado de titânia, é considerado um dos mais importantes e utilizados materiais funcionais em larga escala devido a sua miríade de aplicações, que incluem processos termocatalíticos⁴², fotocatalíticos⁴³, área hospitalar⁴⁴, indústria de tintas⁴⁵, alimentícia⁴⁶ e cosmético⁴⁷ etc. O TiO₂ é um sólido cristalino na condição de temperatura e pressão ambiente com elevado ponto de fusão (~ 1840 °C). Em fase sólida, a depender da pressão e temperatura, múltiplas fases cristalinas são possíveis para este sólido inorgânico, sendo 11 ao total⁴⁸. As principais estruturas cristalinas deste composto de titânio são a anatásio, a rutilo e a brookita^{48–50}, as duas primeiras geralmente apresentam algum potencial catalítico. Todas estas três fases são possíveis de se obter na natureza, além da fase TiO₂(B). As outras 7 são obtidas apenas de modo sintético. Dentre as 11 fases cristalinas possíveis, a mais estável entre todas é a rutilo, independente da temperatura.

Na natureza, os cristais de TiO₂ podem possuir pequenas impurezas de ferro, crômio e vanádio⁴⁹. Contudo, TiO₂ com elevada pureza (99.99%) pode ser sintetizado através do precursor tetracloreto de titânio (TiCl₄) via distintas rotas de síntese^{49,51}. O principal dióxido de titânio comercial amplamente utilizado em processos catalíticos industriais é o TiO₂ – P25, caracterizado como um sólido polimórfico contendo a fase anatásio e rutilo na proporção mássica de 80 % e 20% no *bulk* e 90 % e 10% na superfície, respectivamente^{33,52}. As principais razões para o extenso uso do TiO₂-P25 como catalisador/suporte estão associadas a suas misturas de

fases cristalinas, alta área superficial específica, pequeno tamanho de cristalito, a presença de defeitos estruturais, hidroxilas de superfície, e estabilidade química e térmica^{28,53–59}.

As fases cristalinas anatásio e rutilo apresentam grandes diferenças estruturais, morfológicas e algumas propriedades físico-químicas, que implicam na sua performance catalítica de alguma forma, ver Figura 4. Ambas as estruturas discutidas compartilham uma célula unitária com simetria tetragonal e o mesmo grupo pontual. Contudo, elas diferem no tocante ao grupo espacial, ao arranjo dos átomos na estrutura do material, a morfologia e em algumas propriedades, como a densidade. Em estudos teóricos empregando a construção de Wulff, diferentes energias de superfícies e planos cristalográficos foram obtidos para a anatásio e a rutilo⁵⁰, conforme pode ser visualizado na Figura 4(c). A face (101) na anatásio possui menor energia de formação de superfície, 0.44 J m^{-2} , enquanto a (110) a maior energia, 1.09 J m^{-2} . Na estrutura rutilo, é a face cristalográfica (110) a que apresenta a menor energia de formação, 0.3 J m^{-2} .

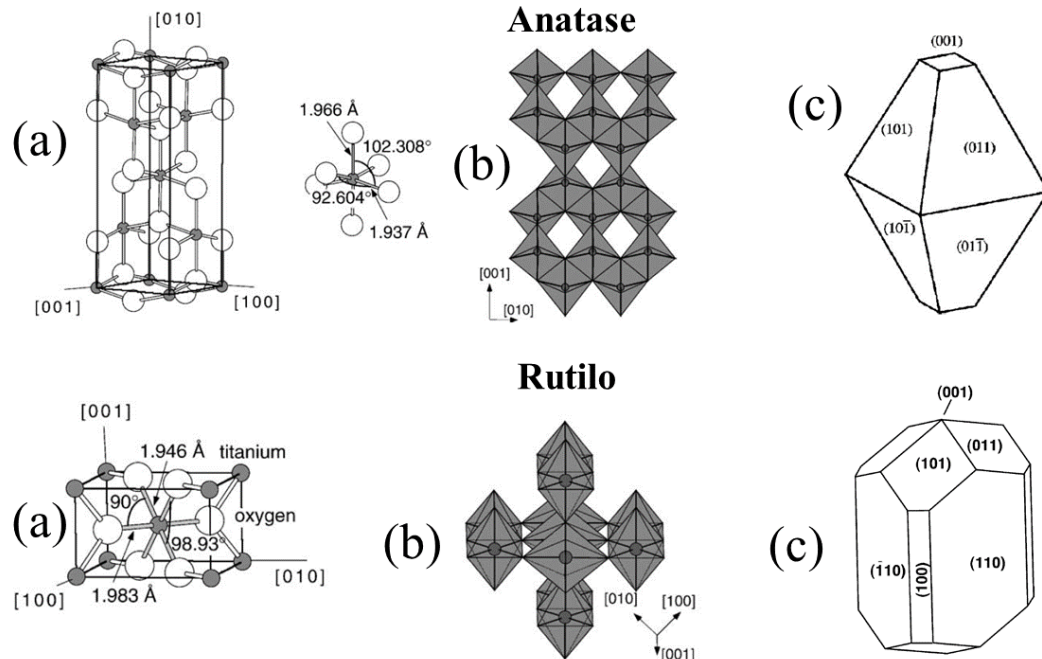


Figura 4 – Estruturas 3D da célula unitária do TiO_2 (a), arranjos cristalográficos (b), e morfologias de equilíbrio definidas pelo método de construção de Wulff (c). Extraído e adaptado de Diebold (2023)⁵⁰.

Como em todo material inorgânico, uma estrutura cristalina perfeita é assumida como sendo uma condição ideal. Na realidade, os cristais podem possuir imperfeições, tais como defeitos puntiformes, de linha, interfaciais, superficiais e no *bulk*, que podem ser formados durante a etapa de síntese, tratamento térmico ou mecânico. A presença de defeitos em TiO_2 e em outros óxidos metálicos é extensivamente investigada e os estudos corroboram para a validação da hipótese de que estes são responsáveis por fenômenos interfaciais, reatividade e pelas mudanças das propriedades físico-químicas^{29,42,60-62}.

Para estruturas cristalinas em dimensões nanométricas, os defeitos puntiformes são os mais abundantes em virtude da sua dimensão apresentar escala atômica (10^{-10} m)⁶³. No TiO_2 estudos apontam para a dominância dos seguintes defeitos^{48,50}: defeitos intersticiais e vacâncias de Ti e O, conforme ilustra o esquema na Figura 5. O primeiro tipo acontece quando um átomo ocupa um sítio não ocupado em um cristal perfeito, Figura 5 (b). O segundo ocorre quando certos átomos são removidos de sua posição original em relação à rede cristalina perfeita, resultando na alteração da simetria da rede, Figura 5 (c) e (d).

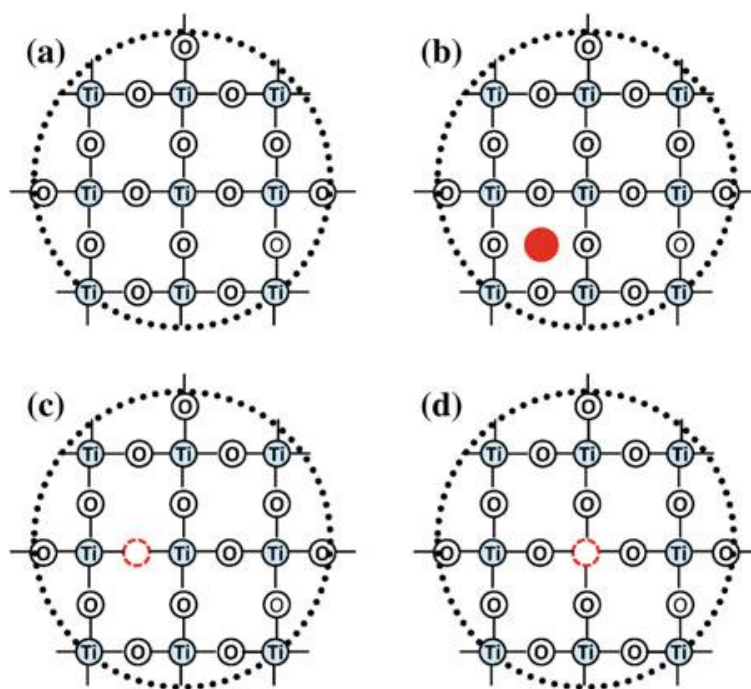


Figura 5 – Tipos de defeitos pontuais: (a) ausência de defeitos, (b) defeitos intersticiais, (c) vacância de oxigênio e (d) vacância de Ti. Extraído e adaptado de Zhang e Yates⁶³.

Dentre os dois tipos possíveis de vacâncias no TiO_2 , a mais comum é a vacância de oxigênio, O^{2-} . A geração de O^{2-} ocasiona a mudança dos níveis de energia do cristal, consequentemente, alterando as suas propriedades eletrônicas^{29,62,63}. As vacâncias deixam elétrons livres que podem ocupar parcialmente os orbitais 3d do Ti⁴⁸, dando origem a defeitos intersticiais Ti^{3+} a fim de manter a eletroneutralidade do material. Com isso, a formação O^{2-} e Ti^{3+} estão intimamente relacionadas. Na fase anatásio as vacâncias de oxigênio ocupam preferencialmente regiões subsuperficiais⁶⁴. Entretanto, no rutilo elas estão mais acessíveis na superfície^{65,66}. As vacâncias estão em constante movimento na estrutura do sólido e podem se difundir da superfície para o *bulk* do material e vice-versa^{67,68}.

Em um processo catalítico o fenômeno de adsorção/dessorção é necessário para que a reação química aconteça^{69,70}. A melhora da performance de um catalisador está associada ao conhecimento da sua superfície, tanto do elemento ativo (metal ou óxido metálico) quanto do suporte. Determinar quais moléculas de reagentes e como elas se ligam ao catalisador é uma tarefa bastante complexa que requer o auxílio de técnicas de caracterização avançadas e vastos experimentos cinéticos.

De acordo com Diebold (2003)⁵⁰ e Henrick e Cox (1996)⁶⁰, é ampla a lista de moléculas que podem ser adsorvidas na superfície do TiO_2 , preferencialmente moléculas orgânicas e H_2O . O H_2 e o monóxido de carbono têm baixa afinidade pela superfície do TiO_2 , porém quando adsorvidas preferem sítios de Ti. O CO_2 também não possui tendência a se adsorver ao TiO_2 . Se o fizer, a adsorção deverá ocorrer entre os sítios de O do adsorvente e o carbono do adsorvato. A Figura 6 exhibe diferentes modos como o CO_2 é capaz de se adsorver em óxidos metálicos estequiométricos e não estequiométricos. Conforme pode ser visto na Figura 6, a presença de defeitos e grupos hidroxilas na superfície impacta na forma de adsorção da molécula de CO_2 .

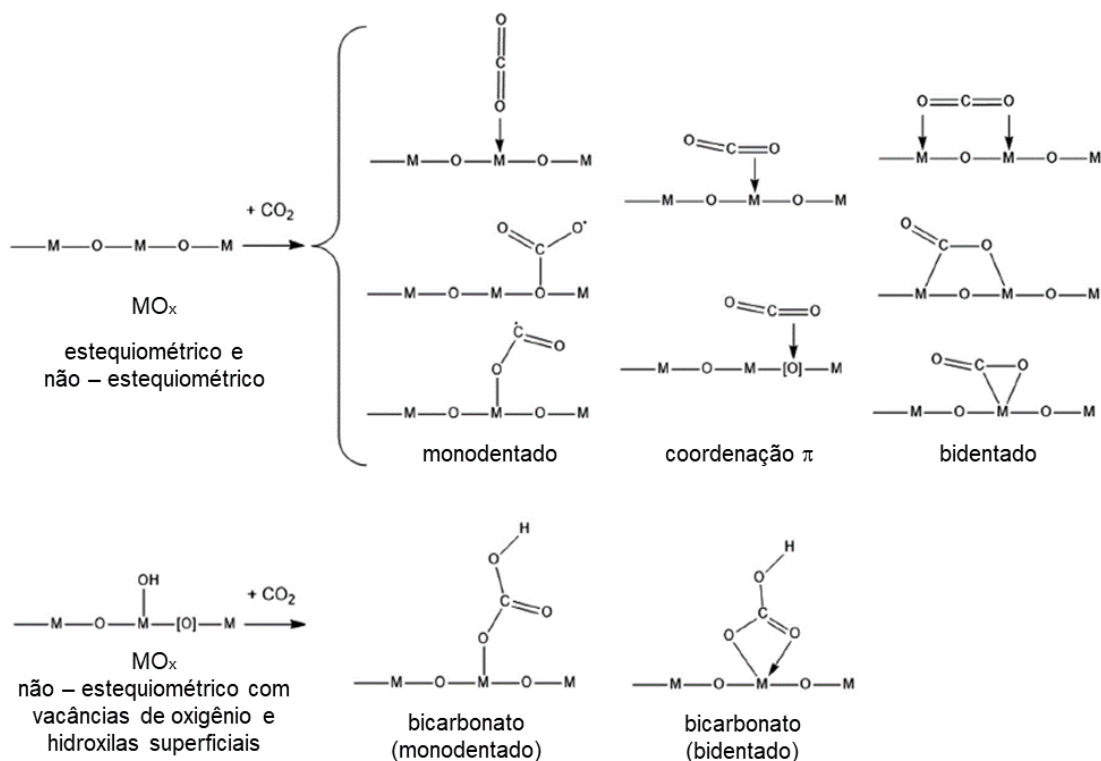


Figura 6 – Possíveis modos de adsorção de CO₂ em diferentes tipos de óxidos metálicos. Extraído e adaptado de Jia *et al.* (2017)²⁹.

As moléculas de oxigênio (O₂) somente se ligam a superfície do TiO₂ em vacâncias de oxigênio. O H₂, CO, CO₂ e O₂ envolvem-se em adsorção física com o suporte, ver Figura 7 (a). Contudo, H₂O tende a sofrer adsorção química com a superfície e formar grupos OH superficiais. As hidroxilas de superfície no TiO₂ são responsáveis pela carga superficial e pelo caráter hidrofílico da titânia^{48,71–73}. Além disso, são responsáveis pelas propriedades ácido-base dos sítios superficiais, conjuntamente com os sítios ácidos (Ti⁴⁺) e básicos (O²⁻) de Lewis presente no material⁴⁸.

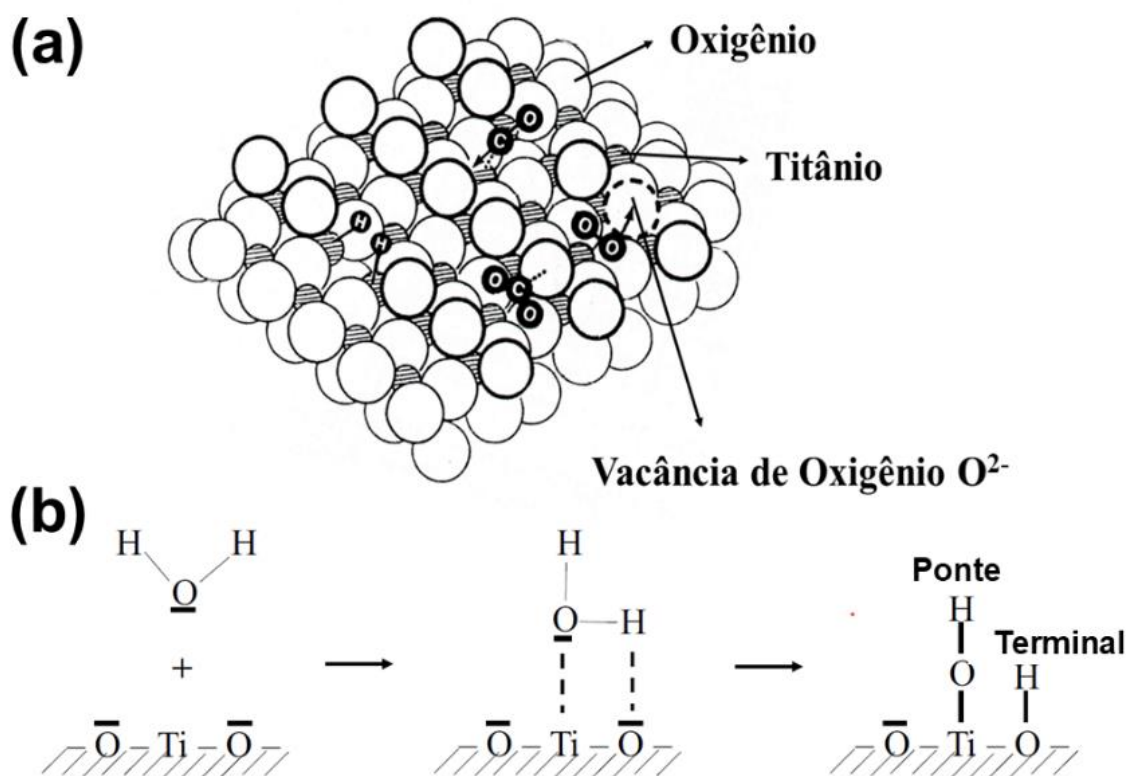


Figura 7 – (a) caracterização geométrica de diferentes adsorvatos em defeitos pontuais no plano cristalográfico (110) do TiO_2 (anatásio); (b) formação de hidroxilas de superfície no TiO_2 . Extraído e adaptado de Henrick e Cox (1996)⁶⁰ e Parrino *et al.* (2021)⁴⁸.

Em catálise heterogênea, a titânia desempenha a função de catalisador ou suporte catalítico em variadas reações químicas, tais como fotocatalise^{43,55,57,74}, hidrogenação do CO_2 a metanol e álcoois superiores⁷⁵⁻⁷⁸, síntese de Fischer-Tropsch⁷⁹⁻⁸², oxidação seletiva de alcanos, álcoois e aromáticos⁸³⁻⁸⁶, síntese de biocombustíveis⁸⁷ entre outras.

Em um suporte catalítico, de acordo com Deelen e colaboradores⁶¹, a estrutura cristalina e a morfologia regulam o ambiente químico onde o sítio ativo irá ser preferencialmente depositado, pois estes fatores determinam quais facetas do suporte ficarão acessíveis, em termos de geometria e energia, para a adesão de uma outra espécie. O contato direto entre o elemento ativo e o suporte também é passível de promover uma interação entre estas espécies, sendo mais intensa em nanomateriais. Segundo os pesquisadores, as mais prováveis interações são: transferência de

carga, perímetro interfacial, alteração na morfologia das nanopartículas e da composição química; e forte interação metal-suporte (SMSI, do inglês *Strong Metal-Support Interaction*). Especial atenção estão direcionadas a primeira e a última, pois elas contribuem para modificações expressivas no desempenho catalítico tanto positivamente como de forma negativa, a depender da natureza e da combinação metal ou óxido metálico/suporte ^{29,69,88,89}.

O fenômeno de transferência de carga (TC) acontece na interface entre o elemento ativo e o suporte promovendo o processo de transferência de elétrons entre ambos os materiais^{77,90-93}. Como consequência, a redução ou oxidação das espécies podem ocorrer, bem como a formação de níveis intermediários de energia entre a banda de valência e banda de condução do material. A TC tem correlação com as seguintes características do suporte: redutibilidade, condutividade, morfologia e defeitos ⁶¹.

Em relação ao fenômeno SMSI, estudos reportam sua existência para o TiO₂ associado aos metais Pt, Au, Ir, In, Rh e Ru ^{37,69}. Este é considerado um fenômeno comum que ocorre com os metais nobres Grupo 8 suportados em óxidos redutíveis a fim de estabilizar as nanopartículas (NPs) metálicas e regular a interação interfacial⁹⁴. O SMSI pode ser induzido por diversas razões, tais como condições de tratamento térmico, facilidade da oxidação/redução dos óxidos metálicos, presença de vacâncias, bem como as propriedades do material ^{61,89}. Seu principal efeito está relacionado à formação de uma camada de sub-óxido, MO_x, envolvendo e revestindo as partículas dos metais e óxidos metálicos aderido ao suporte com efeito nas propriedades catalíticas. Vários estudos comprovam sua dependência com a morfologia da partícula e do suporte, fase e faceta exposta do suporte a deposição do metal/óxido ativo⁹⁴⁻⁹⁹.

Por exemplo, a dependência do tamanho de nanopartículas (NPs) de Au e a faceta do TiO₂ aderida ao metal com o fenômeno da SMSI em catalisadores Au/TiO₂ (anatásio) foram constatados por Zhang *et al.* (2021) ⁹⁴. O estudo revelou que NPs Au com ~ 5 nm possui maior tendência de suscitar o SMSI ao invés de partículas menores (i.e. ~ 2 nm). No TiO₂, o fenômeno é mais provável de ocorrer nas facetas {001} e {100}. Em outro estudo, Wu *et al.* (2020) ⁹⁹ investigaram a influência do tamanho de partículas de Pt sob a faceta {110} do TiO₂ rutilo. Com o estudo, constatou-se que o fenômeno de SMSI é mais provável de ocorrer em NPs do que em clusters de Pt, devido à natureza dos seus estados eletrônicos.

Recentemente, os primeiros estudos investigando a existência de fenômenos de interação metal-suporte envolvendo Re e TiO₂ foram publicados^{100,101}. Estes estudos constatam que elétrons provenientes do Re podem ser transferidos para a banda de condução do TiO₂, bem como para o V₂O₅ e o CeO₂. A causa para este fenômeno é atribuída à diferença de energia do nível de Fermi do Re suportado em relação ao nível de menor energia da banda de condução do óxido, sendo a diferença energética favorável a interação metal-suporte, que ocorre espontaneamente. Além disso, a interação metal-óxido/suporte nos catalisadores baseados em Re podem ser a responsável pelo alto grau de dispersão deste elemento e pela capacidade de redutibilidade nos suportes catalíticos.

3.3. CO₂: do rejeito ao resíduo valorizado

Atualmente, a problemática do acúmulo excessivo de dióxido de carbono (CO₂) na atmosfera assume uma posição central em inúmeras discussões contemporâneas envolvendo a comunidade científica e a esfera política global. Esse fenômeno se dá pelo fato de o CO₂ ser reconhecido como um dos principais gases do efeito estufa, responsável pelo aquecimento global, em virtude do aumento acentuado de suas emissões nos últimos anos devido à ação antrópica¹⁰². As emissões globais estão associadas majoritariamente à combustão de carvão, gás natural e derivados de petróleo. Em relação às emissões por territórios, os países que mais contribuem para o aumento da concentração de CO₂ na atmosfera são aqueles que possuem um setor industrial pujante e um grande índice populacional¹⁰². Exemplo disso, têm-se a China, Estados Unidos e Índia, fortemente dependentes de combustíveis fósseis. O Brasil está situado na 13^o posição no *ranking* entre os 15 países que geram maiores emissões de CO₂ por território, segundo dados da organização *Global Carbon*¹⁰². Entretanto, as emissões brasileiras estão atreladas predominantemente ao agronegócio e ao setor florestal, visto que no Brasil as fontes renováveis dominam a matriz energética nacional¹⁰³.

É amplamente conhecido que a sua principal fonte de emissão é a combustão completa de combustíveis fósseis para a geração de energia^{104,105}, primordial para o funcionamento de incontáveis atividades industriais e cotidianas. Dados da *International Energy Agency* (IEA) revelam que o carvão e o gás natural são os elementos dominantes da matriz energética global

para suprir a demanda energética mundial¹⁰⁶. Apesar da presença de fontes renováveis de energia, como a hidráulica, eólica e solar, sua parcela ainda é pequena comparada às fontes poluidoras. A limitada adoção de fontes de energia renováveis pode estar vinculada a diversos fatores, tais como a disponibilidade desses recursos naturais em determinadas regiões, considerações relacionadas à eficiência energética e custos, bem como a magnitude dos investimentos governamentais e privados. A transição de uma matriz energética fundamentada em combustíveis fósseis para uma matriz sustentável é uma empreitada complexa, que não se caracteriza pela facilidade e rapidez na sua execução. Tal desafio é ainda mais acentuado pelas projeções de um aumento contínuo da demanda energética nas próximas décadas, impulsionado pelo crescimento populacional e pela crescente digitalização da sociedade.

No entanto, é imprescindível salientar que essa transição não se configura como uma meta inatingível. Ainda assim, há incerteza sobre quando exatamente essa mudança acontecerá. Quanto tempo será necessário para realizá-la? Além disso, surge uma questão crucial: quem será responsável por financiar esse processo de transformação - o governo, a sociedade ou as empresas poluidoras? Também é essencial identificar as tecnologias necessárias para reduzir a concentração de CO₂ na atmosfera. Em resumo, diante desse desafio, temos mais perguntas do que respostas. Neste trabalho a discussão será focalizada no emprego de CO₂ na captura e conversão de CO₂ a produtos de valor agregado, em especial ao metanol, como técnica promissora para promover a transição energética almejada.

A captura de CO₂ corresponde ao emprego de uma gama de métodos físico-químicos para a retirada do CO₂ da atmosfera por meio de processos de absorção física e/ou química¹⁰⁷, com possibilidade de convertê-lo em produtos químicos. Este conceito tem ganhado destaque atualmente como uma tecnologia sustentável e economicamente viável para a mitigação das emissões de CO₂ e gerador de valor ao dióxido de carbono.

O processo de captura pode acontecer através dos métodos: pré-conversão, pós-conversão e oxi-combustão¹⁰⁷⁻¹⁰⁹. O processo de captura pré-conversão caracteriza-se pela captura de CO₂ oriundo de reações intermediárias indesejadas durante um processo industrial específico. Neste caso, o CO₂ seria um subproduto da reação principal. O método pós-conversão, diferentemente do anterior, obtém o CO₂ por meio de correntes de efluentes gasosos de processos químicos industriais formados durante a conversão de alguma fonte de carbono em CO₂ (produto residual)

e da evolução do gás de alguns materiais sólidos e líquidos. Este é o método mais promissor para uma gama de indústrias geradoras de CO₂ e com elevado potencial de escalonamento. Em relação a modalidade de oxi-combustão, emprega-se o uso de O₂ puro a fim de gerar gases de combustão com elevado teor de CO₂ e alto grau de pureza. A última metodologia está atrelada a processos químicos tendo a combustão como uma das suas etapas.

Apesar dos pontos positivos destas técnicas, algumas limitações e desafios precisam ainda serem superada(o)s, tais como a pressão parcial baixa de CO₂ no gás de combustão ocasionando uma força motriz lenta para a captura de CO₂ e a necessidade de um grande volume de gás a ser tratado, na ordem de toneladas, conforme indica Gao *et al.* (2020)¹⁰⁷ em seu estudo. Além disso, os autores também mencionam como desafios nos métodos de pré e pós- conversão a otimização do processo de absorção reversível do CO₂ e da elucidação de sua cinética de captura, bem como longo prazo de regeneração.

A criação de processos de captura de CO₂ está integrada a processos de armazenamento e de utilização deste gás, gerando as seguintes áreas estratégicas nas ciências exatas e tecnológicas: CCS (*Carbon capture and storage*), CCU (*Carbon capture and utilization*) e CCUS (*Carbon Capture, Utilization, and Storage*). A Figura 8 resume as principais fontes de CO₂, processos e tecnologias de captura, bem como os seus possíveis produtos.

Na CCU, o gás é convertido em produtos de valor agregado (produtos químicos e/ou combustíveis), ou seja, tem caráter de valorização de uma matéria-prima, enquanto na CCS o gás é estocado em aquíferos profundos, reservatórios de petróleo e gás natural esgotados e em jazidas de carvão, sem qualquer finalidade econômica. Por sua vez, o CCUS é caracterizado pela integração das duas tecnologias mencionadas anteriormente. Essa última abordagem tem por finalidade a captura de CO₂, seguida de sua subsequente aplicação na produção de bens que possuam valor agregado. Caso haja excedente de CO₂ no processo produtivo, este é capturado e armazenado em formações geológicas apropriadas ¹¹⁰. Estima-se que para atingir as metas do Acordo de Paris, as tecnologias baseadas em CCS, CCU e CCUS devem reduzir conjuntamente cerca de 14 Gt de CO₂ nas próximas duas décadas¹⁰⁸.

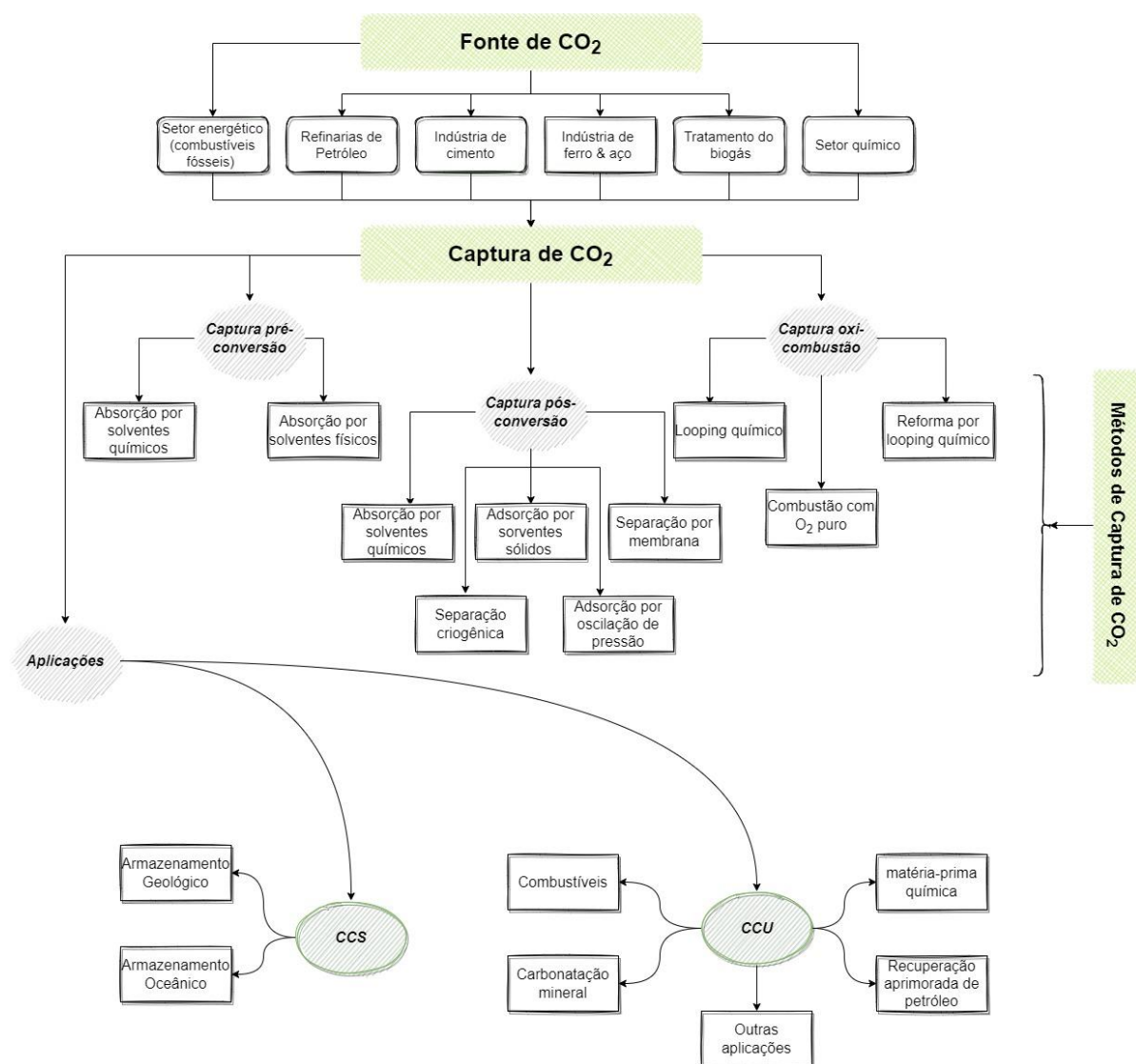


Figura 8 – Diferentes opções de captura, utilização e armazenamento de CO₂. Adaptado de Cuéllar-Franca e Azapagic (2015)¹⁰⁹.

A literatura acerca da valorização de CO₂ em produtos de valor agregado é extensiva, principalmente relacionada com a área de catálise heterogênea^{111–115}. A conversão do CO₂ a outros compostos é feita, majoritariamente, por duas rotas sintéticas, que são a reação orgânica de carboxilação e a reação de redução do CO₂ com agente redutores, como o H₂^{108,109,116,117}. As vantagens da transformação química do CO₂ em produtos de valor agregado para a indústrias são vários, entre eles pode-se mencionar: a redução das emissões de CO₂^{104,105}; integração de

processos visando a valorização de CO₂ em metanol, aromáticos, álcoois superiores e outras substâncias, promovendo a geração de uma economia circular de carbono e o aumento da competitividade das empresas produtoras do setor químico no mercado nacional e internacional¹¹¹. Além disso, a escalada no preço dos produtos químicos no mercado internacional tem elevado o potencial econômico desta tecnologia e vem atraindo o interesse do setor produtivo^{78,109,111,118}.

Do ponto de vista químico, o CO₂ é uma molécula formada pela combinação de um átomo de carbono e com dois átomos de oxigênio via colisões atômicas. De acordo com a teoria de repulsão da camada de valência, esta molécula possui geometria linear com o carbono entre os átomos de oxigênio unidos por ligações dupla¹¹⁹. Nas condições normais de temperatura e pressão, ela encontra-se na fase gasosa e apresenta alta estabilidade termoquímica, ou seja, exibe baixa reatividade com outras espécies químicas¹²⁰.

A sua estabilidade química pode ser explicada pela distribuição eletrônica do CO₂ no seu diagrama do orbital molecular, disponível na Figura 9. Pelo diagrama, nota-se que a molécula de dióxido de carbono possui ordem de ligação 2 e tem todos os orbitais ligantes e não-ligantes, isto é, orbitais de baixa energia, ocupados. A existência apenas de orbitais anti-ligantes (orbitais de alta energia) para a formação de ligações não favorece este processo de modo espontâneo, sendo necessário o uso de catalisadores para promoção da clivagem das ligações químicas e condições extremas de reação (alta temperatura e pressão)^{120,121}. A elevada energia de dissociação da ligação C = O ($E = + 743 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) e a energia livre de Gibbs positiva para a decomposição do CO₂ ($\Delta^{\circ}G_{\text{dec}} = + 394,38 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) em seus compostos elementares são outros fatores que contribui para sua baixa reatividade química¹²².

De acordo com Álvarez *et al.* (2017)¹²³, o CO₂ pode ser ativado através dos seguintes fenômenos químicos: 1) flexão da ligação C - O, que resulta em menor ângulo de ligação; 2) separação de cargas (polarização) entre as ligações C - O; 3) transferência de elétrons para o CO₂, gerando o radical ânion CO₂⁻; e/ou 4) transferência de H para o CO₂, visando a geração do ânion formato e/ou do radical formato. Todos estes fenômenos promovem mudanças no nível de energia entre o HOMO e o LUMO do orbital molecular do CO₂. Os métodos mais comuns para iniciar a ativação desta molécula são: a ativação térmica (ativação por sítios metálicos e sítios ácido/base); fotoativação, ativação eletroquímica e ativação plasmônica.

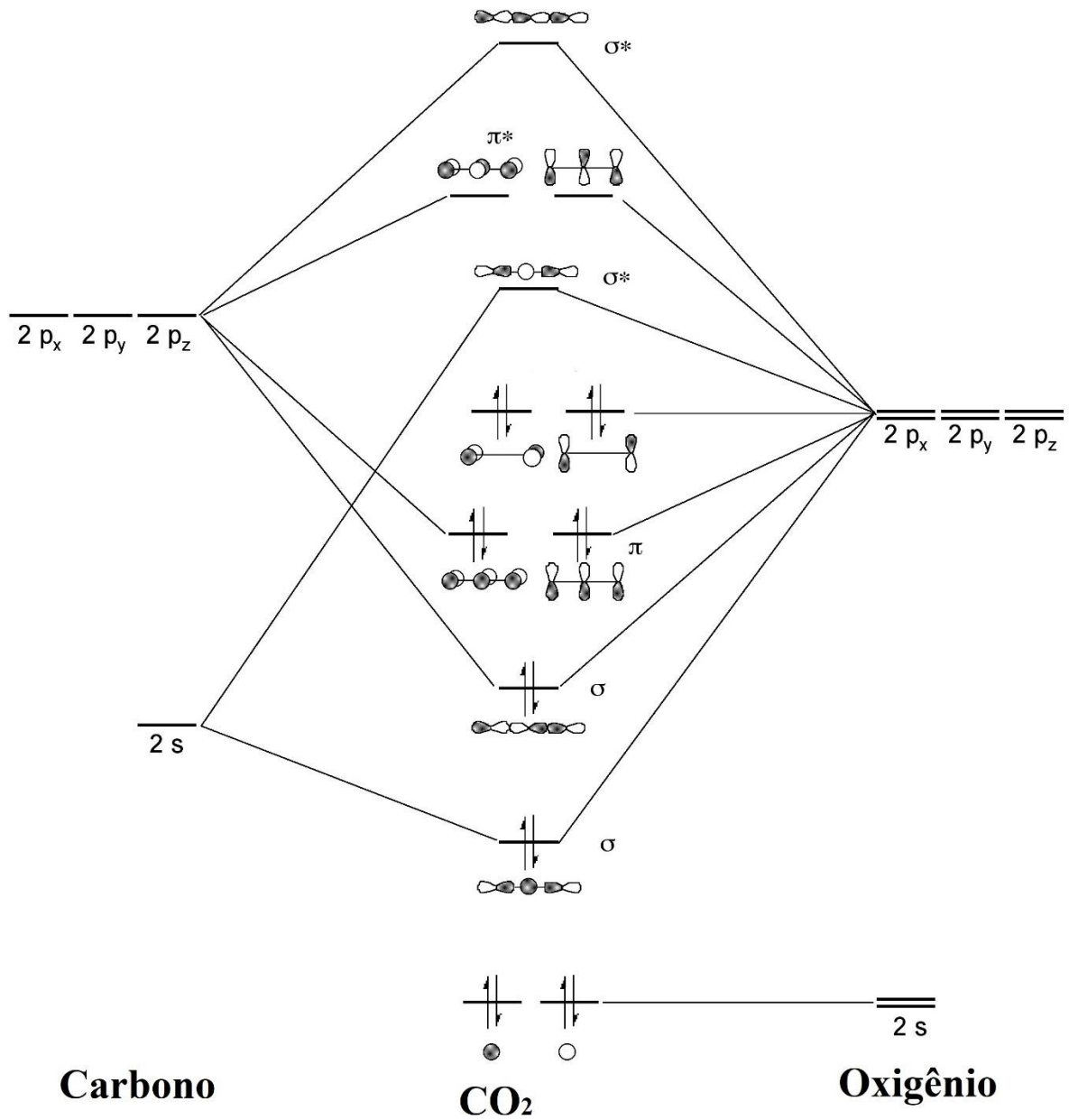


Figura 9 – Diagrama do orbital molecular da molécula de CO₂. Extraído e adaptado de *LibreText™ Chemistry* ¹²⁴.

3.4. Reações catalíticas em fluido supercrítico

Quando um fluido se encontra em um estado termodinâmico acima da temperatura e da pressão crítica podemos caracterizá-lo como um fluido supercrítico (FS). Nesta condição termodinâmica, a interface líquido-vapor torna-se indistinguível resultando em uma única fase. Com isso, a tensão superficial entre as duas fases é rompida. A Figura 10 exibe diferentes condições de temperatura e pressão do CO₂, bem como mudanças das fases líquido-gás até atingir a condição supercrítica.

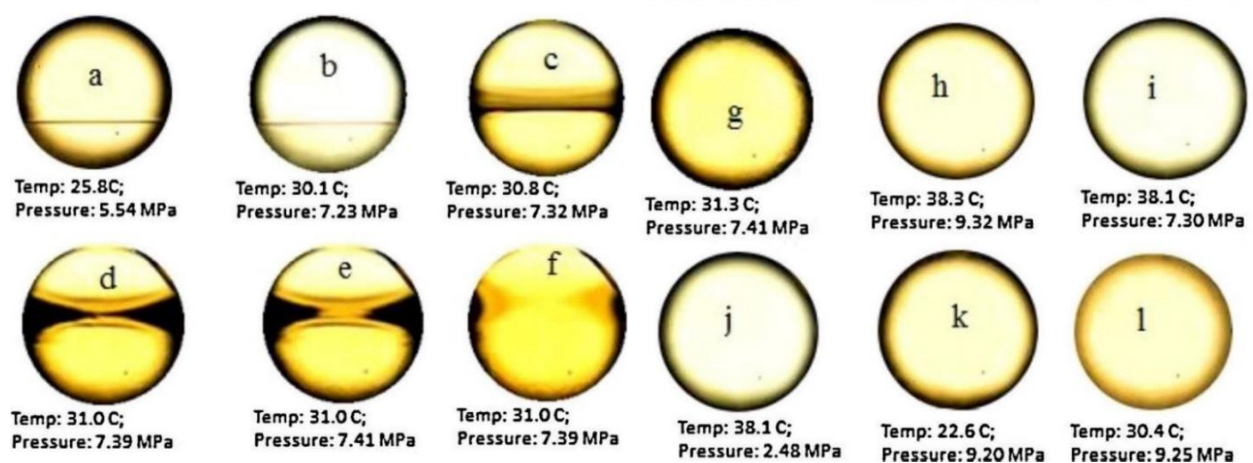


Figura 10 – Transição do CO₂ através de várias fases. (a) subcrítico; (b)–(g) transição através do ponto crítico; (h) fluido supercrítico; (i) entre fluido supercrítico e vapor superaquecido; (j) vapor superaquecido; (k) fluido comprimido; e (l) entre fluido comprimido e fluido supercrítico. Extraído de Gupta *et al.* (2013)¹²⁵.

O fluido supercrítico possui propriedades termodinâmicas intermediárias entre os líquidos e os gases. Por exemplo, sua viscosidade cinemática e dinâmica se assemelha a dos gases, enquanto sua densidade é comparada à de um líquido. Além disso, dependendo do composto químico, o seu poder de solubilidade pode ser intensificado ou reduzido expressivamente¹²⁶. Devido às suas características únicas o fluido supercrítico é empregado em múltiplas aplicações industriais, tais como catálise homogênea¹²⁷ e heterogênea¹²⁸, tratamento de efluente¹²⁹,

secagem ¹³⁰, extração ¹³¹, síntese de materiais ¹³² e outras. A Tabela 2 mostra algumas propriedades termodinâmicas.

Composto	Tc [°C]	Pc [bar]
Dióxido de carbono	31,06	73,83
Hidrogênio	-239,96	13,13
Água	373,94	220,24
Metanol	239,35	80,84

Fonte: Perry's Handbook (2019) ¹³³.

Tabela 2 – Propriedades termodinâmicas de alguns compostos químicos.

Em processos catalíticos heterogêneos, condições supercríticas têm sido utilizadas em variadas rotas químicas com boa performance. Por exemplo, a síntese do metanol a partir de CO₂ em condições supercríticas foi realizada por Gothe *et al.* (2020) ⁷⁸ empregando ReO_x/TiO₂ (6 wt. % Re). Os resultados mostraram que a conversão de CO₂ em metanol foi de 18% e 98% de seletividade para o metanol em um reator de leito fixo, nas seguintes condições reacionais: 200 °C, 100 bar, razão molar H₂/CO₂ igual a 4 e modo de operação contínuo. Ademais, a conversão de 41% foi atingida na temperatura de 250 °C, porém notou-se a redução da seletividade para 64%.

Em um outro estudo, a síntese de dimetilformamida (DMF) via hidrogenação catalítica do CO₂ na presença de dimetilamina (DMA) foi executada em condições supercríticas por Chaudhary *et al.* (2022) ¹³⁴. Hidrotalcitas de Mg/Al dopadas com rutênio (Ru), na razão molar 4:1:0.05 respectivamente, foram utilizadas como catalisador. Os pesquisadores obtiveram uma conversão de 100 % de DMA e rendimento de 92% de DMF a 170 °C a 130 bar. Este resultado está atrelado ao aumento de sítios básicos pela adição do dopante, bem como aumento da área superficial específica.

Reações com derivados de biomassa também vêm sendo investigadas em condições supercríticas. Liu *et al.* (2015) ¹³⁵ avaliaram o catalisador suportado em carvão ativado com 1 wt. % Pd na hidrogenação catalítica de CO₂ a álcool furfural. Os resultados revelaram uma conversão de 66 % de furfural e seletividade para o álcool furfural de 79 %, além de 21 % para

o álcool tetrahidroxidofurfuril. No estudo, o CO₂ foi usado como solvente da reação de hidrogenação do furfuril com o hidrogênio. A reação aconteceu a 130 °C por 5 h com pressão parcial de CO₂ de 80 bar e 30 bar de H₂ utilizando um reator batelada.

O uso do fluido supercrítico em processos catalíticos está associado a minimização da resistência a transferência de calor e massa entre o meio reacional e o catalisador, efeito da pressão na taxa da reação, aumento do tempo de vida e regeneração dos catalisadores^{126,136,137}. Além disso, é útil para reduzir o espaço de plantas químicas e aumentar o desempenho do processo, ou seja, para a intensificação de processos, pois pode-se usar menores equipamentos e maiores quantidades de reagentes. Contudo, a sua manipulação requer cuidados adicionais para evitar acidentes.

Como as reações catalíticas têm natureza complexas e podem envolver múltiplas reações químicas simultaneamente, a sua modelagem termodinâmica torna-se demasiado desafiadora. Isto se dá, primeiramente, pelo fato da variação da composição da mistura reacional ser capaz de modificar o equilíbrio químico das reações e o equilíbrio de fase da mistura¹³⁸. Em segundo lugar, a solubilidade e a densidade dos compostos da mistura podem apresentar uma grande sensibilidade frente a mudanças sutis da pressão total do sistema, próximo e/ou superior ao ponto crítico, com impacto do desempenho catalítico¹²⁶. Outra razão seria a dificuldade de se estimar com boa precisão parâmetros termodinâmicos e fenômenos de transporte de calor e massa através das correlações (equações empíricas) disponíveis na literatura¹³⁶.

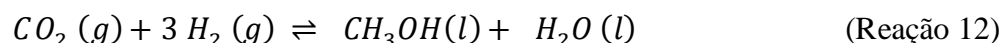
3.5. Hidrogenação do CO₂ a metanol: termodinâmica e cinética

O metanol é caracterizado como um combustível renovável e um dos compostos químicos mais empregados pelas indústrias de transformação para a obtenção de estruturas químicas mais complexas, tais como ácido acético, formaldeído, éter dimetílico, metilamina, entre outros^{118,139}. A produção tradicional de metanol em escala industrial é majoritariamente realizada a partir do metano (gás natural) pelo processo de reforma a vapor. Esse é um processo com alta demanda energética devido à sua natureza endotérmica, gerando o gás de síntese rico em CO, CO₂ e H₂, que será consumido na síntese do metanol através das reações químicas 12, 13 e 15^{140,141}. A produção anual de metanol derivada de combustíveis não renováveis é estimada em

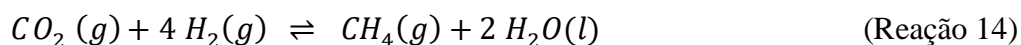
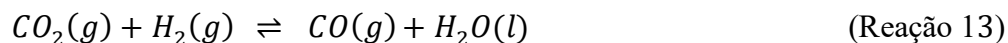
aproximadamente 65 milhões de toneladas ¹¹⁸. Espera-se que com a difusão da CCU em escala industrial esta participação seja substituída pela produção de metanol sustentável. Em relação ao cenário nacional, um grande percentual do metanol utilizado Brasil é destinado a produção do biodiesel através da reação de transesterificação, segundo a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), desempenhando, portanto, um importante papel no setor energético brasileiro ¹⁴².

As principais reações químicas globais que ocorrem durante a síntese de metanol pelos diferentes métodos sintéticos são reações 12 a 15. As suas propriedades termodinâmicas podem ser visualizadas na Tabela 3.

Principal:



Paralelas:



De acordo com as reações apresentadas, a conversão de CO₂ em metanol pode acontecer de forma direta, reação 12, ou envolver etapas intermediárias, como a reação RWGS (do inglês, *Reverse Water Gas Shift* – Reação 13 e 15). Apesar de grande das reações apresentadas serem espontâneas em condições ambientais, nenhuma ocorre. Isto se dá pela alta energia de ativação requerida para ativar a molécula de CO₂, como discutido anteriormente. Além disso, muitas reações exibem diminuição da entropia, pois há menos produtos do que reagentes.

Para a reação de hidrogenação do CO₂ ocorrer é necessário o auxílio de catalisadores para reduzir a energia de ativação e promover a produção seletiva do metanol, principal produto de interesse. Todavia, as reações são sensíveis a alguns parâmetros como temperatura e pressão de

reação, razão entre reagentes e velocidade espacial (em reações em fluxo contínuo). Variações nestes parâmetros promoverem em maior ou menor grau as reações paralelas produzindo os produtos indesejáveis como o CH₄.

Reação	$\Delta^{\circ} H$ [kJ mol ⁻¹]	$\Delta^{\circ} G$ [kJ mol ⁻¹]
R12	-93,26	-4,99
R13	-2,85	20,09
R14	-252,67	-130,33
R15	-90,41	-25,08

T_{ref} = 298.15 K e P_{ref} = 101.325 Pa

Tabela 3 – Entalpia e Energia livre de Gibbs padrão das reações químicas ¹⁴³.

De acordo com a literatura, os catalisadores destinados a produção de metanol via hidrogenação com boa conversão e favorecimento da seletividade para o metanol costumam usar os seguintes parâmetros experimentais: temperatura ~ 200 – 250 °C, altas razões H₂/CO₂ (3 a 10) e pressões variando entre 20 – 400 bar ^{118,144}. Temperaturas superiores a 250 °C devem ser evitadas pela natureza exotérmica das reações 13 e 14. Em temperaturas altas, a sua energia livre de Gibbs exibe valores positivos, ou seja, tornam-se não espontâneas. Além do mais, o equilíbrio químico da reação é deslocado no sentido dos produtos e há o favorecimento de geração de CO e CH₄.

Embora exista uma grande diversidade de catalisadores destinados a rota de síntese em discussão, conforme pode ser visto ao longo desta seção 3, ainda pouco se sabe sobre os seus reais mecanismos cinéticos. A principal causa deste cenário é a dificuldade de se quantificar intermediários e carência de modelos teóricos aplicados a reações heterogêneas nas condições extremas de reação. Apesar das limitações alguns avanços já foram realizados nesta área, em especial com o emprego da teoria da densidade funcional (DFT), da simulação de Monte Carlo, de estudos de micro cinética e do desenvolvimento de equipamentos sofisticados para a medição de parâmetros de reação durante o andamento da reação, ou seja, em condições *operando* ¹¹⁸.

Os estudos cinéticos apontam três principais rotas mecanísticas responsáveis pela formação de metanol a partir do CO_2 ^{144,145}, ver Figura 11. A principal é a rota do formato, que ocorre na maioria dos catalisadores para a hidrogenação do CO_2 a metanol¹⁴⁶. Nesta rota há a formação de intermediários como formato (sendo a etapa limitante) e formaldeído. A outra rota mais usual é pela reação iniciada pela formação do radical hidrocarboxil, que originará o monóxido de carbono ativado, além de outros intermediários como formaldeído e metóxi. Por último, tem-se o mecanismo denominado trans-COOH. Este mecanismo é pouco usual e tende a ocorrer quando a barreira de ativação pelo mecanismo do formato é maior. Este é o caso do catalisador $\text{Cu}/\text{Ga}_3\text{Ni}_5$ ¹⁴⁷.

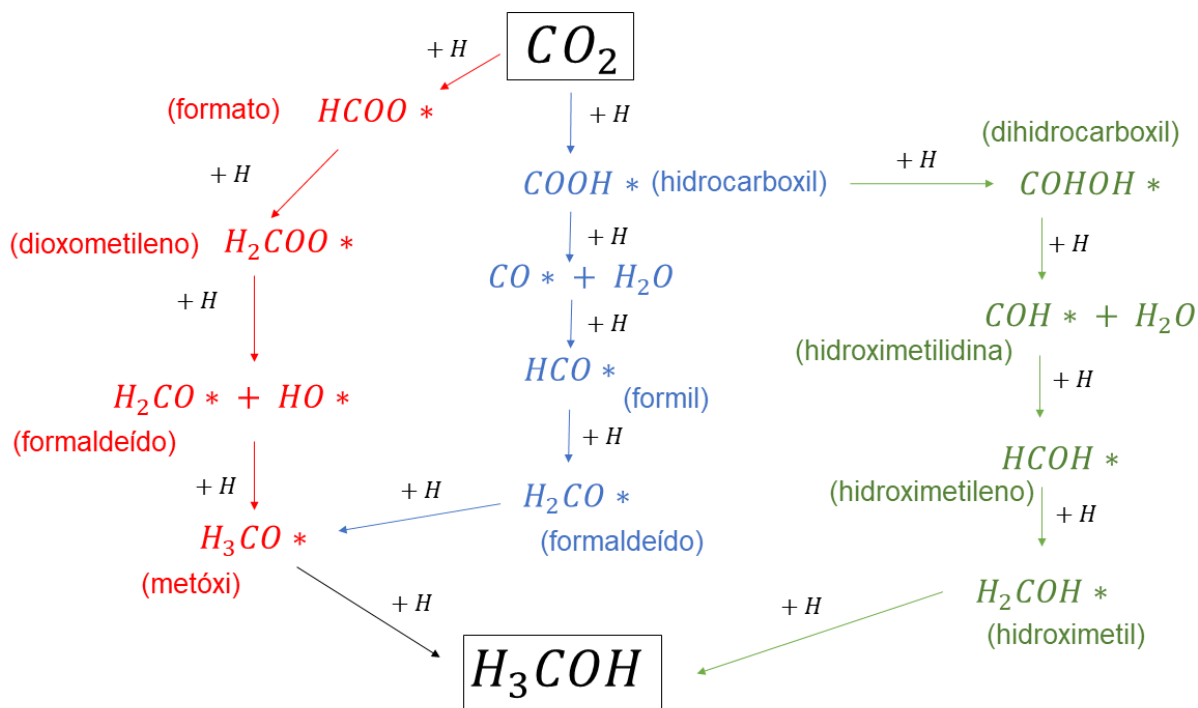
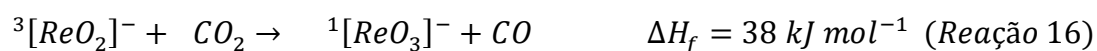


Figura 11 – Mecanismos de reação para a formação de metanol (H_3COH): formato (em vermelho), RWGS (em azul) e Trans-COOH (em verde). Extraído e adaptado de Kanuri (2021)¹⁴⁴.

Para o catalisador $\text{ReO}_x/\text{TiO}_2$ (6 wt.% Re) produzidos por Gothe *et al.* (2020)⁷⁸, os resultados de DRIFS *in-situ* com uma mistura $\text{CO}_2:\text{H}_2$ entre 50 – 250 °C a pressão ambiente indicou a formação de formato, além de prováveis intermediários, como CO e CH_4 . Tal fato corrobora com a suposição de que o mecanismo da reação de formação de metanol pelo catalisador segue pela via do formato ao invés do mecanismo de RWGS. Outro resultado interessante que respalda esta hipótese seria a baixa formação de CO a temperaturas de reação acima de 250 °C, um dos intermediários da reação de RWGS.

As principais espécies de rênio responsáveis por iniciar o processo da conversão de CO_2 em produtos orgânicos atualmente ainda são desconhecidas e pouco exploradas. Em estudo teórico-experimental envolvendo o oxianion $[\text{ReO}_2]^-$ e CO_2 , ambos em fase gasosa, Canale *et al.* (2016)¹⁴⁸ fizeram algumas constatações interessantes que podem contribuir para elucidar os sítios ativos dos catalisadores baseados em rênio. Primeiramente, constatou-se que o $^3[\text{ReO}_2]^-$ tripleto e o $^1[\text{ReO}_3]^-$ singleto são os compostos mais estáveis em relação aos seus estados singleto e tripleto, respectivamente. Além disso, existe uma provável relação entre os estados de spin do oxianion com a reatividade do $[\text{ReO}_2]^-$ na clivagem da ligação C – O do CO_2 . De acordo com os pesquisadores, as seguintes reações podem acontecer:



sendo a reação 16 a mais estável termodinamicamente. Deste modo, a ativação de CO_2 pelo oxianion $^1[\text{ReO}_3]^-$ envolve a produção de CO e a oxidação do reagente a $^1[\text{ReO}_3]^-$ através de uma reação via abstração de átomos de oxigênio, com consequente mudança do estado de spin do reagente e produto. Nas condições analisadas, não se observou nenhuma reatividade para os oxianions $[\text{ReO}_3]^-$ e $[\text{ReO}_4]^-$. Estes resultados podem sugerir que o principal responsável pela ativação da molécula de CO_2 poderia ser o ReO_2 . Entretanto, outros estudos necessitam ser realizados para validar esta hipótese, especialmente com materiais catalíticos e empregando técnicas de caracterização de superfície avançadas *in-operando*.

Destaca-se que a pesquisa realizada por Canane *et al.* (2016)¹⁴⁸ pode proporcionar contribuições significativas para elucidar o verdadeiro mecanismo da reação de hidrogenação de CO₂ envolvendo óxidos de rênio. O preenchimento dessa lacuna na literatura pode oferecer oportunidades para otimizar o desempenho catalítico através da deposição seletiva do óxido ativo, bem como fomentar o desenvolvimento de novos métodos de síntese com catalisadores baseados em ReO_x para a reação de hidrogenação de CO₂ a metanol.

Por fim, é relevante ressaltar que a conversão direta e sustentável de CO₂ em CH₃OH por meio da hidrogenação catalítica já é uma realidade em escala industrial, transcendendo seu uso apenas no meio acadêmico. Essa notável conquista é possibilitada pelo processo conhecido como Vulcanol®, desenvolvido pela empresa *Carbon Recycling International*, a qual opera uma planta em Grindavik, Islândia, desde 2011¹⁴⁹. A instalação possui capacidade de produção anual estimada em 4500 m³ de metanol (equivalente a 10 t/dia)^{78,150}. O processo emprega catalisadores à base de CuO, ZnO e Al₂O₃ e a reação química ocorre a 50 bar e 225 °C.

3.6. Fatores físico-químicos e propriedades dos materiais que modulam o desempenho catalítico

É sabido que fatores experimentais como condições de reação, caminhos de reação, a natureza e os aspectos físico-químicos do catalisador influenciam o desempenho catalítico. Além disso, segundo Somorjai e Park (2008)¹⁵¹ em catalisadores heterogêneos nanoestruturados fatores moleculares (i.e. em escala atômica) também afetam o desempenho e podem contribuir para modular a atividade e seletividade para o produto de interesse. Os autores apontam sete fatores que precisam ser conhecidos em nível molecular para o aprimorar a performance de um catalisador. Estes fatores são: 1) estrutura da superfície; 2) reestruturação induzida por adsorvato; 3) mobilidade de adsorvato; 4) intermediários de reação; 5) composição da superfície; 6) transporte de carga; e 7) estados de oxidação, não necessariamente nesta ordem. Um outro fator adicional também requer atenção, de acordo com Deelen *et al.* (2019)⁶¹, a compreensão dos mecanismos e efeitos da interação metal-óxido/suporte.

Muitos estudos na atualidade têm direcionado a atenção para a síntese de catalisadores com controle de tamanho e forma dos catalisadores nanoparticulados¹⁵²⁻¹⁵⁸. Isto se dá pelo fato de partículas em dimensão nano possuírem propriedades únicas e diferentes daquelas com tamanho maior (macro, meso, etc). Segundo Roduner (2006)¹⁵⁹, os átomos das superfícies são menos estáveis do que os do *bulk* em nanopartículas, devido ao baixo número de coordenação e presença de ligações incompletas dos átomos localizados na superfície em relação aos átomos do *bulk*. Além disso, a razão superfície/volume da partícula tende a crescer com a redução do tamanho, contribuindo ainda mais para a instabilidade da superfície. Como consequências destes fatores, propriedades termodinâmicas podem ser modificadas, tais como ponto de fusão e ebulição, e energia livre de superfície.

Por possuírem alta energia de superfície, nanopartículas catalíticas têm alta tendência a adsorver compostos químicos na sua superfície com o intuito de estabilizar a estrutura e reduzir esta energia superficial¹⁶⁰. Além disso, essas nanopartículas geralmente apresentam grandes concentrações de defeitos na superfície, por exemplo degraus, terraços e bordas, e dimensões entre 1 – 50 nm¹⁶⁰. Destes fenômenos resultaria a atividade catalítica dos materiais nanoestruturados.

Acredita-se que os sítios ativos em nanopartículas têm alguma relação com o seu tamanho, sendo já constatado em nanopartículas metálicas¹⁶¹. A reatividade destes sítios, segundo Norskov *et al.* (2008)¹⁶¹, pode apresentar duas contribuições: “efeitos geométricos” (i.e. propriedades morfológicas) e “efeitos eletrônicos” (i.e. propriedades eletrônicas). Deste modo, para entender o seu real funcionamento de uma catalisador nanoestruturado é necessário desvendar em nível molecular estes conceitos, considerados fundamentais para uma boa performance catalítica.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Nesta seção serão abordados a metodologia empregada no estudo dos catalisadores, tais como procedimentos de síntese, técnicas de caracterizações, reações químicas e informações técnicas das medidas de caracterização.

4.1. Síntese dos catalisadores $\text{ReO}_x/\text{TiO}_2$

Os materiais usados para a síntese dos catalisadores foram o TiO_2 - P25 (80% anatásio/20% rutilo – Degussa) e os precursores: Re_2O_7 e NH_4ReO_4 (ambos adquiridos pela Sigma-Aldrich, 99.9 % de pureza). Todos os catalisadores foram sintetizados pelo método de impregnação úmida. Cada síntese produziu-se em média 200 mg de catalisador. A fração mássica do metal Re foi variada entre 5 – 20 %, nominalmente, e o restante correspondeu a fração mássica de TiO_2 .

Para a síntese, primeiramente, foram preparadas soluções dos precursores em 50 mL de água deionizada, volume fixo, em diferentes concentrações dos precursores com base na variação da fração mássica de Re desejada. Estas permaneceram 15 min em banho ultrassônico a fim de obter a máxima dissolução dos precursores no meio aquoso. Em seguida, adicionou-se a massa correspondente de TiO_2 a solução para a formação de uma suspensão de coloração branca. A suspensão permaneceu sob agitação magnética por 14 h. Após esta etapa, o catalisador foi seco em uma estufa por 24 h a 120 °C.

Os catalisadores empregados sem tratamento térmico (ST) originados do Re_2O_7 apresentam coloração azulada, enquanto os produzidos pelo precursor NH_4ReO_4 exibiram coloração branca. Todos os catalisadores foram reduzidos a 500 °C por 1h sob fluxo de H_2 (~ 80 mL/min) em um forno tubular, com rampa de aquecimento/resfriamento de 10 °C/min. Após a redução, todos os catalisadores exibiram a coloração cinza escuro, independentemente da origem do precursor.

4.2. Técnicas de caracterizações dos catalisadores

4.1.1. Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado

A espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-EOS) é uma técnica analítica quantitativa empregada para detectar a presença de traços de elementos químicos em diferentes tipos de amostras. Sua quantificação é baseada na emissão espontânea de fótons proveniente de átomo(s) ou íon(s) contido(s) na amostra ¹⁶². Para que ocorra esta emissão os elementos da amostra são excitados com uma fonte de plasma a uma temperatura entre 8 000 – 10 000 K. A partir do comprimento de onda do fóton emitido pode-se relacionar com um determinado elemento químico, mediante uso de padrões analíticos ¹⁶³.

Os teores mássicos reais de rênio foram quantificados via espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) em um espectrômetro Spectro Arcos. As medidas foram realizadas pela Central Analítica do Instituto de Química da Universidade de São Paulo. As amostras do precursor Re_2O_7 foram degradadas por fusão alcalina com tetraborato de lítio seguida de dissolução em mistura 1:1 de HNO_3 e HF. Por sua vez, para os catalisadores a base de NH_4ReO_4 empregou-se apenas HF e aquecimento em bloco digestor, a 100°C.

4.1.2. Microscopia Eletrônica de Transmissão

A microscopia eletrônica de transmissão (MET) é uma técnica de caracterização sofisticada e com uso disseminado na área de química inorgânica e materiais, sendo capaz de obter imagens da superfície e morfologia de materiais em escala nanométrica e em alta resolução^{164,165}. Seus principais usos na catálise heterogênea são direcionados a determinação do tamanho de partículas e do perfil de composição da amostra ¹⁶⁶. Além disso, também é empregado para identificar de fases cristalográficas e obtenções de informações acerca da morfologia do suporte e do elemento ativo. Neste trabalho, a técnica foi usada com o intuito de verificar a presença e o tamanho das partículas de ReO_x/Re na superfície do catalisador.

As imagens de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) foram adquiridas em um microscópio JEOL 2100F, operando em 200 kV de voltagem de aceleração, disponível na Central

Analítica do IQ-USP. Obteve-se imagens de TEM dos catalisadores pré-reduzidos a 500 °C por 1h. As amostras dos catalisadores impregnados antes da redução não puderam ser executadas em razão do precursor adsorvido ao suporte ser solúvel no solvente usado para dispersar o material sobre o porta-amostra. Os diâmetros das partículas de ReO_x foram mensurados com o auxílio do software ImageJ. As partículas foram escolhidas de modo aleatório e considerando 100 unidades para cada análise de distribuição granulométrica.

4.1.3. Área Superficial Específica

A área superficial específica (A_{sup}) é uma propriedade intrínseca de um sólido que expressa a relação entre a área total da superfície de um material e sua massa, sendo influenciada por diversos parâmetros, tais como porosidade, distribuição dos tamanhos dos poros, forma, tamanho e rugosidade das partículas^{69,167}. A estimativa desta propriedade é realizada por meio de uma análise de adsorção física de nitrogênio em baixas temperaturas (77 K). Os resultados da análise proporcionam a obtenção das isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio. Por meio das isotermas de N_2 e modelos de adsorção em mono ou multicamadas, obtém-se os valores da área superficial específica e outros parâmetros. Neste trabalho, as áreas superficiais específicas foram obtidas utilizando o modelo de Brunauer, Emmett e Teller (BET)¹⁶⁸. Este modelo assume uma adsorção em multicamada e é uma extensão do modelo de Langmuir.

Neste trabalho, a análise da área superficial foi realizada a partir das isotermas de adsorção-dessorção de N_2 , com um analisador Quantachrome modelo Nova 1200e, empregando o método BET. As amostras foram submetidas ao *degás* a 250 °C por 3h, com exceção das amostras não-reduzidas dos catalisadores à base de NH_4ReO_4 . Estas outras foram submetidas a 150 °C por 4h para evitar a decomposição térmica do perrenato de amônio.

4.1.4. Difração de Raios X

A difração de raio X é uma técnica não destrutiva de caracterização de materiais inorgânicos. Por meio desta técnica é possível analisar a estrutura cristalina dos materiais no tocante ao seu ordenamento de longo alcance^{169,170}. A análise da cristalinidade de um material inorgânico dá-se pela identificação de planos reticulares da amostra em comparação com padrões

de raio X disponíveis em base de dados cristalográficos. Nesta técnica, a amostra sólida é atingida pela radiação eletromagnética e, em seguida, ocorre o fenômeno da difração através dos planos cristalográficos presentes em sua estrutura cristalina periódica, gerando um padrão de raio X característico para determinado material. Uma amostra é caracterizada como cristalina e com elevado ordenamento de longo alcance se apresentar picos de difração intensos e bem definidos.

Os padrões de difração de raio X (DRX) neste trabalho foram obtidos através um difratômetro Rigaku Miniflex com radiação de Cu K α de 40 kV de tensão e 30 mA de corrente, com intervalo de 2θ de 0.02° em $1^\circ/\text{min}$, variando 15 – 85. O equipamento também pertence à Central Analítica do IQ-USP.

4.1.5. Redução em Temperatura Programada

A Redução em Temperatura Programada (TPR) compreende uma das técnicas de caracterização tradicionalmente empregada em materiais catalíticos^{34,69,78,171–176}. A partir do estudo dos perfis de TPR-H₂ é possível investigar a redutibilidade do catalisador, bem como a influência do teor de precursor e interação metal-óxido/suporte.

Neste trabalho, a análise da temperatura de redução dos catalisadores foi realizada mediante experimentos de redução em temperatura programada (TPR) em um micro reator CatLab® acoplado a um espectrômetro de massas, ambos da Hiden Analytical. Para este experimento, todos os catalisadores avaliados foram pré-tratado a 100°C por 30 minutos sob argônio para remoção da umidade. Durante a execução da análise de TPR as massas de H₂, H₂O e argônio (Ar) foram quantificadas à medida que material era submetido a uma rampa de aquecimento de 50 a 700°C , com taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, sob $30\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ Ar e $1\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ H₂.

4.1.6. Espectroscopia Fotoeletrônica por Raios X

A técnica de Espectroscopia Fotoeletrônica por raios X (XPS) é bastante difundida na área de catálise heterogênea. Esta é uma técnica de superfície capaz de determinar o ambiente químico superficial. Devido a sua baixa capacidade de penetração na amostra, no máximo 10 nm da superfície em direção ao *bulk*, ela fornece informações relevantes acerca da camada superficial

da amostra¹⁷⁷. Com os espectros gerados, pode-se identificar e quantificar as composições dos elementos presentes na sua superfície, tais como óxidos e seus estados de oxidação, compostos orgânicos, moléculas de água e outros¹⁷⁸. Neste trabalho a técnica de XPS foi utilizada para identificar e quantificar os estados de oxidação dos compostos de rênio adsorvido na superfície do catalisador.

Os espectros de XPS dos catalisadores reduzidos foram obtidos com um espectrômetro SPECS, localizado na Central Analítica do IQ-USP. Al Ka ($h\nu = 1486.7$ eV) foi usado como fonte de excitação. Somente medidas dos catalisadores reduzidos foram executadas. Antes da medição as amostras foram reduzidas com H₂ empregando os mesmos parâmetros de redução indicado na seção 4.1. Todos os espectros de XPS foram calibrados usando o pico do carbono adventício (C 1s) em 284.8 eV e os dados foram analisados com auxílio do software CasaXPS®. Para deconvolução dos picos referentes a transição 4f do Re, assumiu-se que a área do pico 4f_{5/2} equivale a 0.75 do pico 4f_{7/2}, e a largura a meia altura (FWHM) são iguais para os dubletos. Além disso, o acoplamento spin-órbita 4f_{7/2}-4f_{5/2} foi fixado como 2,4 eV para todos os picos. A atribuição das espécies de Re aos seus respectivos picos foi realizada a partir do máximo das energias de ligações dos picos 4f_{7/2} disponíveis na literatura.

4.1.7. Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman constitui-se de uma técnica de caráter não destrutivo com significativa sensibilidade à ordem a curta distância, fornecendo informações acerca da estrutura e simetria em nível local¹⁷⁹. No presente trabalho utilizou-se a espectroscopia Raman para identificar os modos vibracionais ativos e analisar o ordenamento estrutural a curto alcance dos catalisadores sintetizados e a presença de Re = O terminais.

Os espectros Raman foram obtidos por meio de um microscópio Raman confocal Renishaw in-Via Reflex, utilizando uma fonte de excitação de $\lambda = 532.0$ nm. O equipamento encontra-se no Laboratório de Espectroscopia Molecular do IQ-USP. A potência do laser foi ajustada entre 1 – 5 mW com tempo de exposição da amostra variando de 10 a 20 s. As medidas foram realizadas com rede de difração variável (entre 100 – 1100 cm⁻¹) e estática centrada em 990 cm⁻¹. Os números de *scans* variaram entre 1, 5 e 10.

4.3. Reações catalíticas

Os testes catalíticos foram executados em um reator batelada ($V = 10$ mL) nas seguintes condições: razão molares dos reagentes 1 a 4 (mol H_2 /mol CO_2); temperatura de reação entre $200^\circ C$ e $250^\circ C$, pressão total de 100 - 200 bar; ~ 13 mg de catalisador e tempo de reação de 16 h. Os produtos gasosos e líquidos (álcoois) foram quantificados por cromatografia gasosa (GC – TCD e GC – FID, respectivamente, ambos da Shimadzu). O sistema de reação usado nos experimentos catalíticos pode ser visto na Figura 12.

A conversão de CO_2 foi calculada pela Equação 1:

$$X_{CO_2} (\%) = \frac{n_{CO_2, inicial} - n_{CO_2, final}}{n_{CO_2, inicial}} * 100 \% \quad (\text{Equação 1})$$

onde n corresponde ao número de mols da molécula

A seletividade do produto j foi obtida através da Equação 2:

$$S_{produto} (\%) = \frac{n_{produto, j}}{n_{CO_2, inicial} - n_{CO_2, final}} * 100 \% \quad (\text{Equação 2})$$

Por fim, a taxa de conversão de CO_2 e STY para os produtos foram calculadas pela Equações 3 e 4, respectivamente:

$$r_{CO_2} = \frac{n_{CO_2, inicial} - n_{CO_2, final} (mols)}{\text{tempo de reação (h)} * \text{massa de Re presente na amostra (g)}} \quad (\text{Equação 3})$$

$$STY_{produto, j} = \frac{n_{produto j} (mols)}{\text{tempo de reação (h)} * \text{massa de Re presente na amostra (g)}} \quad (\text{Equação 4})$$

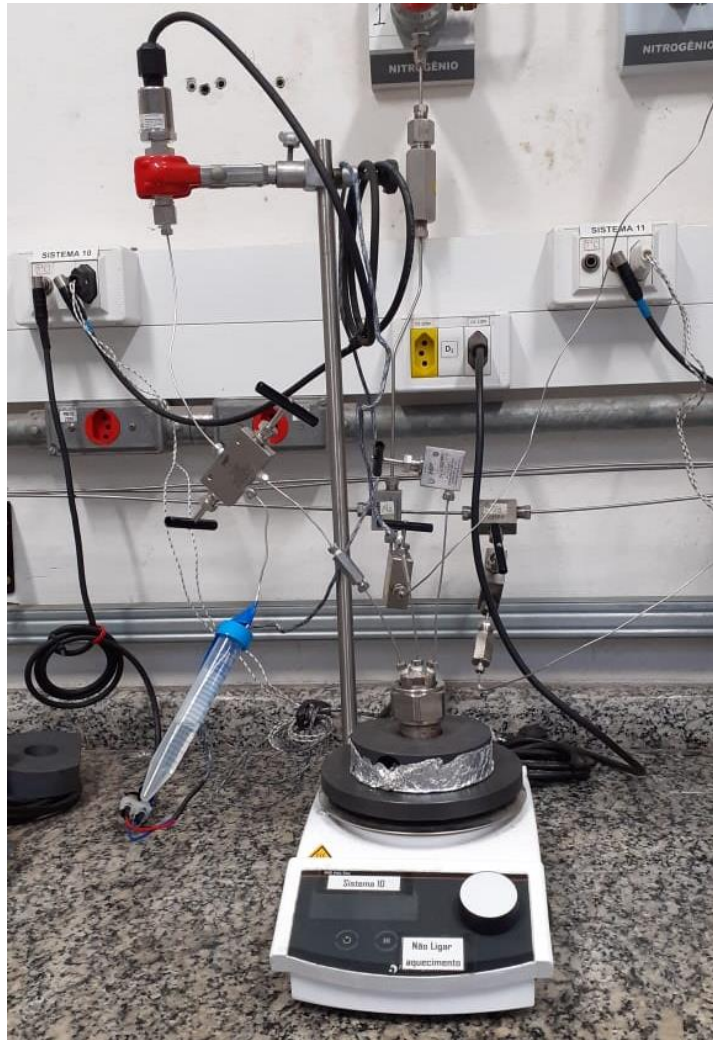


Figura 12 – Sistema de reação em batelada.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta seção serão apresentados os resultados das caracterizações dos materiais catalíticos sintetizados executadas por diferentes técnicas de caracterização de sólidos inorgânicos. Além disso, constam os resultados experimentais das reações químicas em estado supercrítico sob diferentes condições reacionais. Para fins didáticos, esta seção será dividida em duas partes. A Parte 1, seção 5.1, será destinada a discussão das propriedades dos materiais catalíticos e na Parte 2, seção 5.2, será analisado o desempenho catalítico. Nesta dissertação, a caracterização do catalisador $\text{ReO}_x/\text{TiO}_2$ contendo 6 wt. % Re sintetizado pelo precursor Re_2O_7 será omitida, podendo ser consultada nos seguintes trabalhos: Gothe *et al.* (2020)⁷⁸ e Gothe (2021)³.

5.1. Caracterização dos catalisadores

5.1.1. Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado

Os resultados da quantificação do elemento rênio presente na massa total do catalisador encontram-se na Tabela 4.

Precursor	% Re nominal	% Re Real	Eficiência [%]
NH_4ReO_4	6.0 wt.% Re	5.8	96.7
NH_4ReO_4	20.0 wt.% Re	14.0	70.0
Re_2O_7	5.0 wt.% Re	4.3	90.0
Re_2O_7	20.0 wt.% Re	14.2	71.5

Tabela 4 – Fração mássica de Re nas amostras por ICP.

A partir da Tabela 4, pode-se observar que a eficiência da impregnação demonstrou ser mais satisfatória para baixas concentrações de Re. Entretanto, em concentrações elevadas, ocorreram perdas de massa em torno de aproximadamente 30%. Esse fenômeno sugere que as maiores perdas são manifestadas quando a superfície do suporte atinge ou se aproxima da saturação do precursor/elemento ativo¹⁵. É importante destacar que a literatura apresenta uma

escassez de estudos que relatam a quantificação do elemento ativo deste catalisador por meio de ICP, especialmente no que se refere à sua eficiência de impregnação. Contudo, o resultado obtido neste estudo está em consonância com o estudo conduzido por Hardcastle *et al.* (1988)¹⁵, no qual uma concentração teórica de 0.1 – 20 wt. % de Re em Al₂O₃ resultou em uma fração mássica máxima de aproximadamente 15 wt.% de Re. Os resultados experimentais também estão em conformidade com o observado por Vuurman *et al.* (1992)¹⁸⁰, que depositaram Re₂O₇ em diferentes suportes óxidos pelo método de impregnação úmida, e Tang *et al.* (2023)¹⁸¹, com a deposição de NH₄ReO₄ em In₂O₃. Além do fator saturação da superfície, as perdas podem estar associadas ao fator concentração da solução de impregnação e ao método de síntese utilizado (impregnação úmida)⁶⁹.

5.1.2. Microscopia Eletrônica de Transmissão

Imagens de MET foram feitas com o suporte catalítico (TiO₂ – P25) e os catalisadores reduzidos com H₂. As imagens podem ser visualizadas nas Figuras 13 – 15. De acordo com estas, percebe-se a presença de pequenos pontos escuros sobre os cristalitos de TiO₂, indicando tratar-se de partículas de ReO_x. A ausência destes pontos na Figura 13 corrobora com a sua atribuição às nanopartículas de rênio. Ademais, o resultado da espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDS) da imagem (b) da Figura 15 confirma a existência do elemento rênio. Este dado está disponível para consulta no Apêndice I.

Com base nas imagens de MET, observa-se um espalhamento uniforme das partículas, ou seja, a ausência da formação de aglomerados. Este fenômeno indica uma compatibilidade entre suporte/elemento ativo que favorece o espalhamento do Re/ReO_x sobre a superfície do suporte. Os cálculos de distribuição de tamanho de partículas revelaram partículas do elemento ativo com dimensões nanométricas, aproximadamente 1 – 2 nm. Além disso, comprovou-se que o tamanho da partícula aumenta com o incremento do teor de rênio. De acordo com a literatura^{37,89,182}, este é um fenômeno esperado com o aumento da fração mássica do elemento ativo ocasionado pela formação de clusters (~ 1 - 5 nm) e nanopartículas (> 5 nm) na superfície a fim de estabilizar a energia de superfície do suporte e do óxido/metálico.

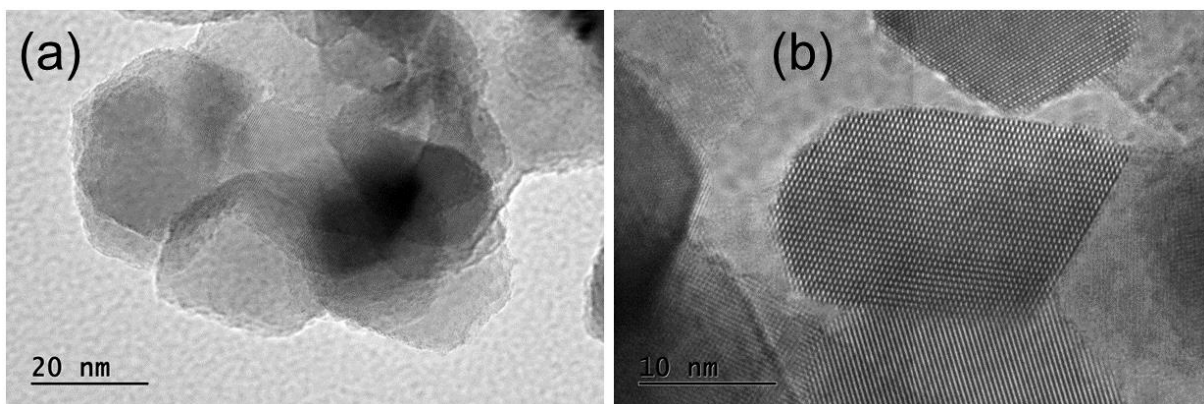


Figura 13 – Imagens de MET do TiO_2 -P25 submetido ao tratamento térmico com H_2 .

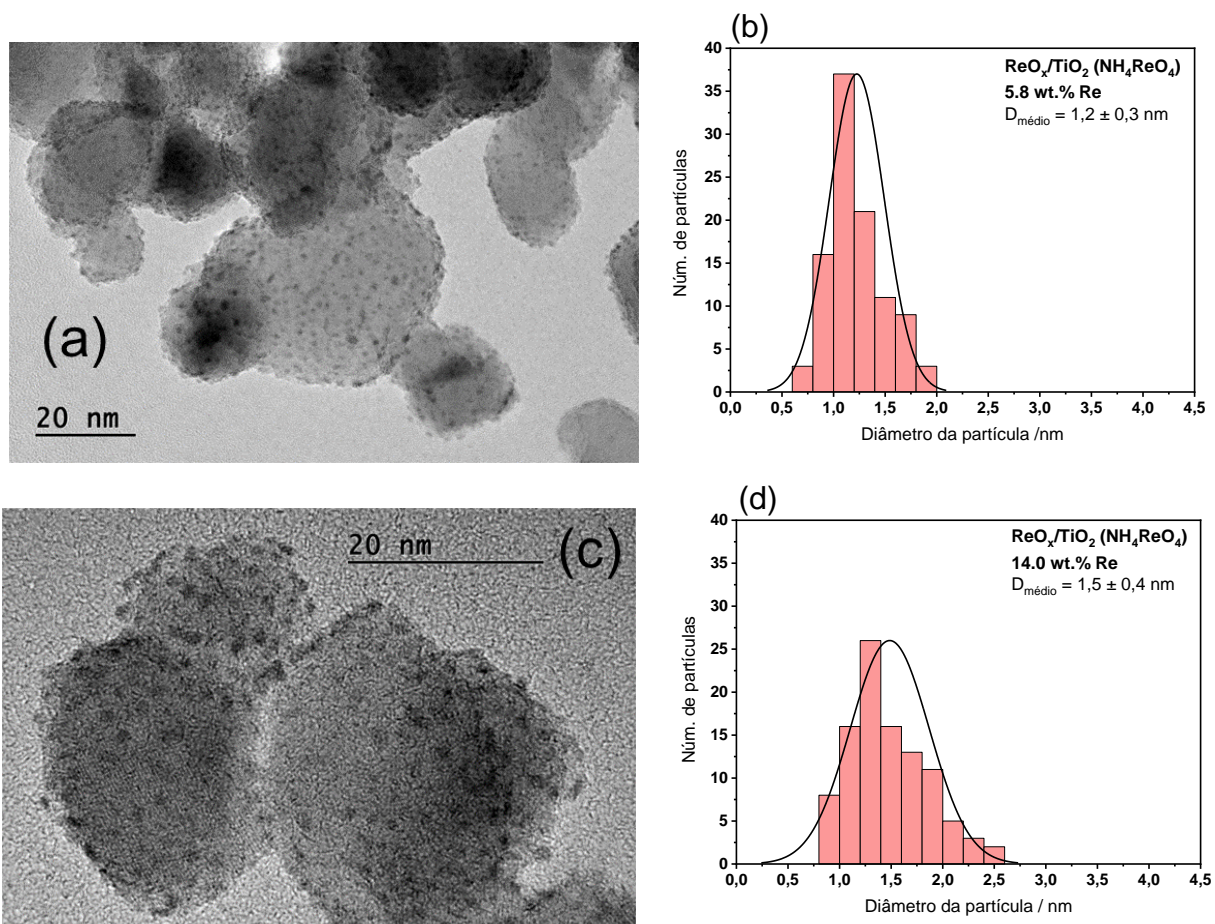


Figura 14 – Imagens de MET e distribuição de partículas dos catalisadores $\text{ReO}_x/\text{TiO}_2$ (NH_4ReO_4): (a) e (b) 5.8 wt.% Re e (c) e (d) 14.0 wt.% Re, respectivamente.

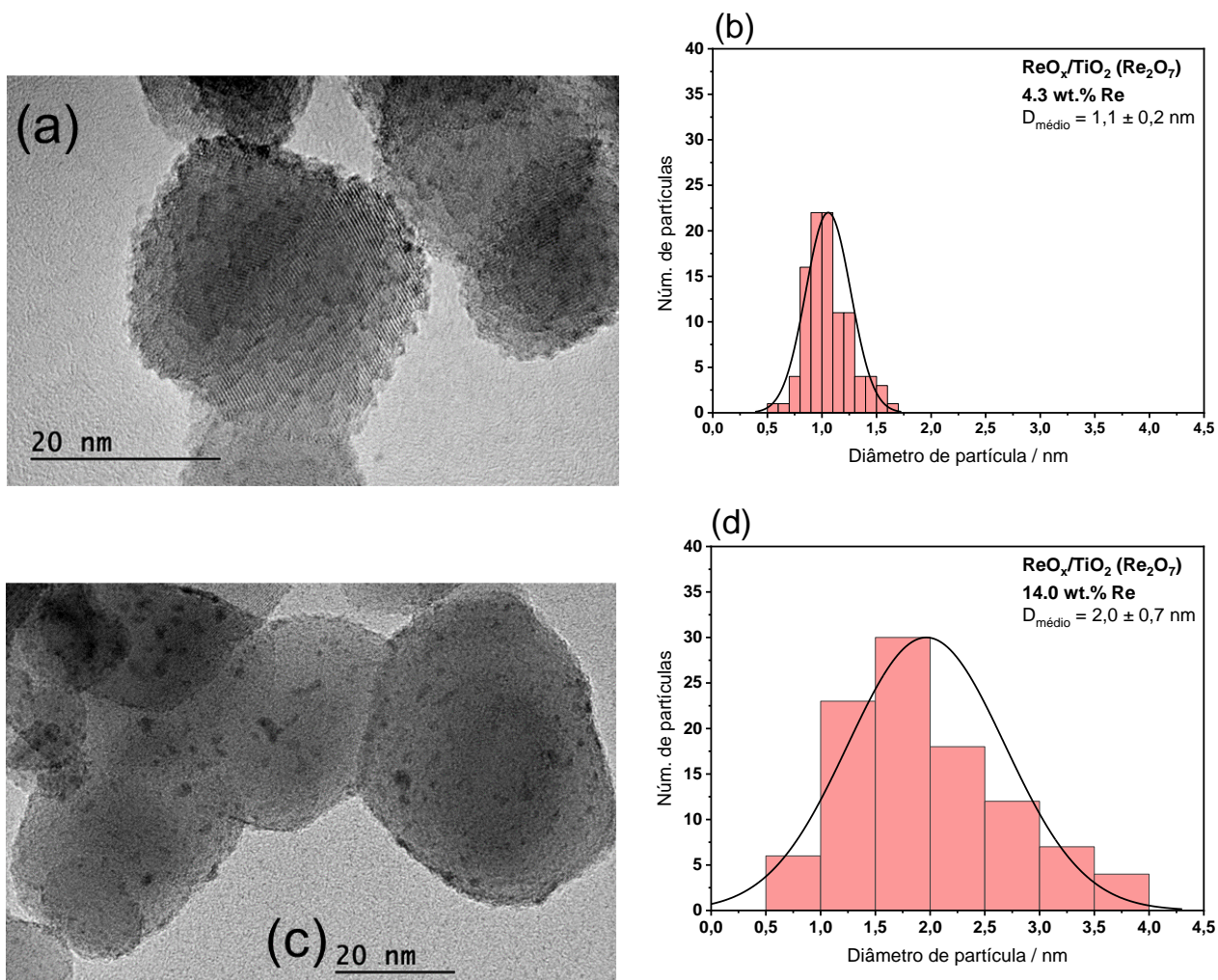


Figura 15 – Imagens de MET e distribuição de partículas dos catalisadores $\text{ReO}_x/\text{TiO}_2 (\text{Re}_2\text{O}_7)$: (a) e (b) 4.3 wt.% Re; (c) e (d) 14.2 wt.% Re, respectivamente.

Nos dois grupos de catalisadores, o maior crescimento foi observado entre os catalisadores baseados no precursor Re_2O_7 . Entre todos os materiais, o catalisador $\text{ReO}_x/\text{TiO}_2 (\text{Re}_2\text{O}_7)$ com teor de 14 wt. % foi o que exibiu a distribuição granulométrica mais larga, indicando uma grande variabilidade no tamanho das partículas de rênio.

Resultados da literatura empregando um dos precursores, o suporte e o mesmo método de síntese relatam tamanho de partículas entre 1 – 5 nm, valores condizentes com os encontrados neste trabalho. Por exemplo, em uma investigação conduzida por Shen *et al.* (2022)³⁷, verificou-se a presença de espécies de rênio atomicamente dispersas no catalisador $\text{ReO}_x/\text{In}_2\text{O}_3$ contendo

1 wt. % Re, além de nanoclusters de ReO_x com dimensões variando entre 1 e 2 nm no catalisador com uma fração mássica de 5% de rênio. Adicionalmente, em outro estudo realizado por Tang *et al.* (2023)¹⁸¹, empregando o catalisador $\text{ReO}_x/\text{In}_2\text{O}_3$ com uma concentração mássica mais elevada de elemento ativo (10%), foram observadas a coexistência de nanoclusters e nanopartículas de ReO_x , cujos tamanhos variaram entre 2 e 5 nm. Dimensões similares de nanoclusters e nanopartículas foram detectadas por Yang *et al.* (2023)¹⁸³ em $\text{ReO}_x/\text{TiO}_2$ em diferentes frações mássicas 1 – 25%.

5.1.3. Área Superficial Específica

Os valores das áreas superficiais dos catalisadores antes e após o tratamento térmico neste estudo podem ser visualizados na Tabela 5. As suas respectivas isotermas de adsorção podem ser consultadas no Apêndice II. Os valores das áreas superficiais específicas para o suporte e os catalisadores estão de acordo com a literatura^{34,78,184–186}.

Precursor	Material	ST	500°C / H ₂ / 1h	Variação [%]*
		A _{sup} [m ² g ⁻¹]	A _{sup} [m ² g ⁻¹]	
-	TiO ₂	56,6	49,4	-12,72
NH ₄ ReO ₄	5,8 wt.% Re	54,5	52,7	-3,30
NH ₄ ReO ₄	14,0 wt.% Re	41,9	43,5	3,82
Re ₂ O ₇	4,3 wt.% Re	51,3	55,9	8,97
Re ₂ O ₇	14,3 wt.% Re	47,6	42,8	-10,08

* Variação = $[A_{\text{sup}}(\text{ST}) - A_{\text{sup}}(\text{TT})] * 100 / A_{\text{sup}}(\text{ST})$

Tabela 5 – Área superficial específica do suporte e dos catalisadores sem tratamento (ST) e submetidos ao tratamento térmico (TT) com H₂.

Os valores obtidos das áreas superficiais revelam que o tratamento térmico (TT) no suporte puro provocou a sua redução, sugerindo que pode ter ocorrido o processo de sinterização das partículas³⁴. Em relação aos catalisadores sintetizados através do precursor NH₄ReO₄, os dados indicam que a área superficial é reduzida em relação às amostras puras tanto nos catalisadores

sem tratamento (ST) quanto nos submetidos a redução com H₂. Padrão de comportamento também condizente com dados da literatura^{34,181}.

Por sua vez, a comparação dos valores antes e após o TT aponta a redução da A_{sup} para o menos concentrado e um aumento para o mais concentrado. Não foram encontrados estudos na literatura que forneçam um paralelo entre os catalisadores antes e após a impregnação, especialmente pelo método de síntese e condições de tratamento térmico adotada. Apesar disto algumas hipóteses podem ser formuladas com base nas propriedades dos materiais e fatores que modulam a área superficial específica. Para o primeiro caso, este resultado sugere que efeitos de sinterização podem estar presente, bem como a formação de poros adicionais que compensaria a redução da porosidade do suporte pelo tratamento térmico. No segundo, esta formação de poros adicionais ocasionada por alguma(s) espécie(s) de Re teria uma maior contribuição do que no primeiro caso para o aumento da área superficial específica.

Nos catalisadores baseados em Re₂O₇, também se observou a redução da área superficial com o aumento do teor de Re. Contudo, quando submetidos ao tratamento térmico, estes materiais apresentaram comportamentos distintos em relação aos catalisadores mais e menos concentrado em Re baseados no precursor NH₄ReO₄. Nos materiais sintetizados pelo Re₂O₇ menos concentrado o TT resultou em aumento da área superficial específica, aproximando para valores da A_{sup} do suporte puro. Nos mais concentrados, nota-se uma redução da A_{sup}. No primeiro caso, os dados sugerem que houve um maior espalhamento de espécies de Re na superfície do suporte tornando a área superficial do suporte mais acessível, bem como as prováveis causas citadas para o catalisador anterior. No segundo, efeitos de sinterização e obstrução dos poros também podem ter contribuído para a redução da propriedade analisada.

Acredita-se que esses fenômenos estejam interligados com as características físico-químicas dos precursores. Especificamente, suas temperaturas de fusão, o processo de formação de partículas e a capacidade de mobilidade dos óxidos de rênio (ReO_x) quando fundidos durante a redução com H₂ sobre a superfície de suporte. Para a sua validação, estas suposições demandam uma investigação mais aprofundada.

Por fim, as isotermas de adsorção/dessorção revelaram que o suporte e todos os catalisadores exibem isotermas do tipo IV, ver Apêndice II, sendo característica de materiais mesoporosos¹⁸⁷.

5.1.4. Difração de Raios X

Os padrões de difração de raio X do suporte puro e dos catalisadores impregnados antes de após o tratamento térmico (i.e. redução) encontram-se na Figura 16. Os padrões de DRX evidenciaram que a estrutura cristalina do suporte e dos catalisadores apresentam picos característicos dos planos cristalográficos das fases anatásio e rutilo, de acordo com a carta ICSD nº 9852 (anatásio) e nº 16636 (rutilo). A dominância da fase anatásio frente a rutilo é nítida pela presença de mais picos cristalográficos da primeira estrutura em relação a segunda nos padrões de difração das amostras puras.

A partir dos padrões de difração de raios X obtidos e das cartas disponíveis na literatura conclui-se que todas as amostras analisadas possuem célula unitária com geometria tetraédrica, grupo espacial I41/amd (anatásio) e P42/mnm (rutilo), e quatro fórmulas moleculares por célula unitária ($Z = 4$) para a fase anatásio e duas ($Z = 2$) para a rutilo. Além disso, é possível perceber que a impregnação do precursor e a etapa de tratamento térmico não provocaram mudanças substanciais na definição dos picos característicos do suporte, indicando a manutenção do seu ordenamento de longo alcance e grau de cristalinidade.

Nos catalisadores impregnados com NH_4ReO_4 , às amostras antes da redução exibem picos bem definidos associados ao precursor, com intensidade variando em relação a fração mássica. Por exemplo, a intensidade do pico referente ao plano cristalográfico (101) do precursor. Além disso, ocorre a sobreposição do pico do NH_4ReO_4 com o pico A (101) do suporte, resultando em variação da sua intensidade, Figura 16 (a). A presença destes picos intensos e bem definidos do precursor pode indicar que a dimensão das partículas de NH_4ReO_4 adsorvidas ao suporte tem grande probabilidade de exibir grandes dimensões em relação às amostras reduzidas. Este resultado pode ser causado pela formação de aglomerados durante a recristalização do precursor durante a etapa de secagem, conforme possibilidade é indicada por Jeong *et al.* (2021)³⁴ em seu estudo com catalisadores à base de NH_4ReO_4 suportado em diferentes matrizes de TiO_2 . Contudo, as amostras destes catalisadores submetidos ao tratamento térmico com H_2 não exibem mais os picos anteriores à redução. Este fenômeno sugere que houve a redução do NH_4ReO_4 a outras espécies de rênio, bem como redução das suas dimensões.

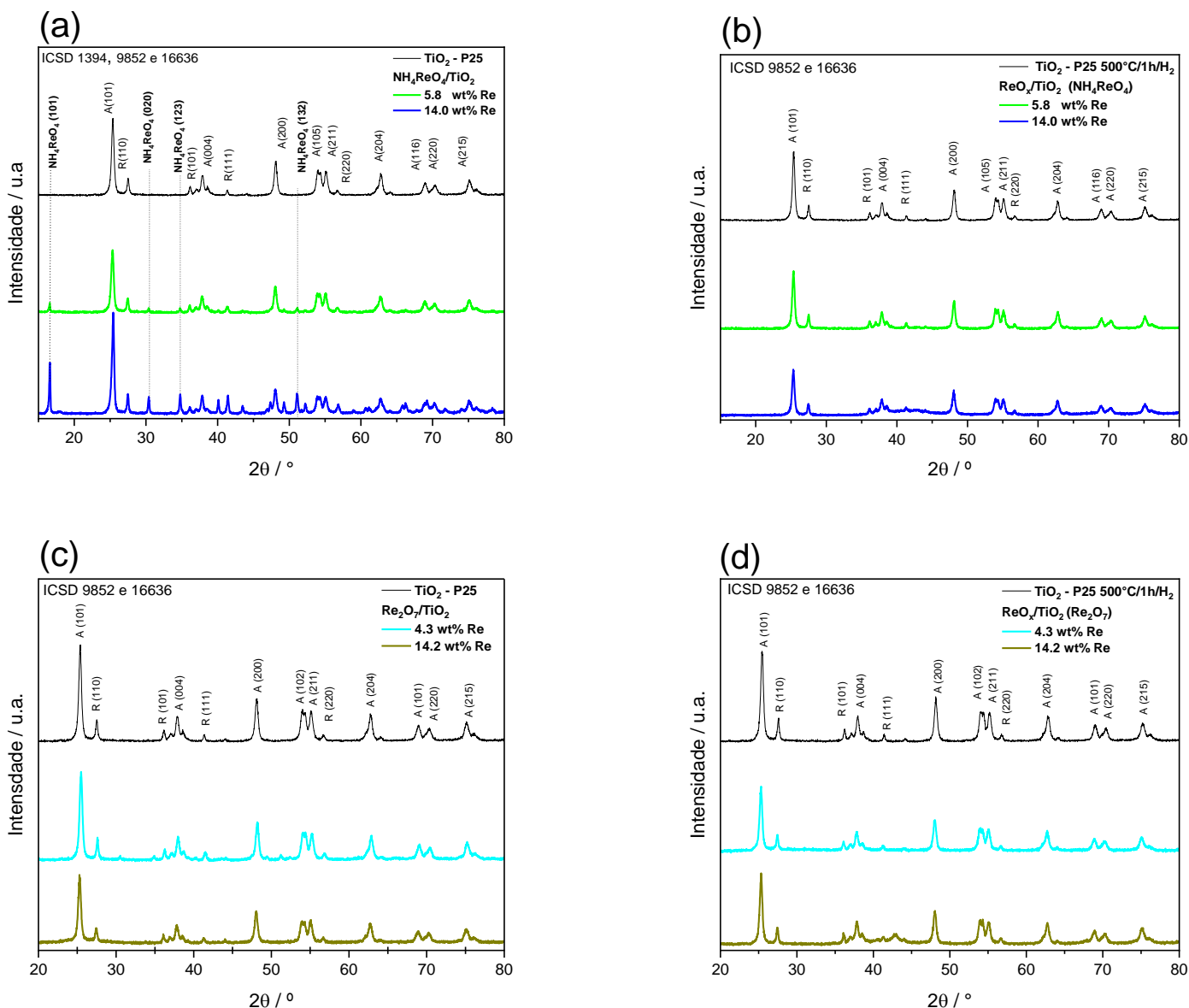


Figura 16 – Padrões de difração de raio X dos catalisadores impregnados: (a) NH_4ReO_4 sem tratamento térmico; (b) NH_4ReO_4 após o tratamento térmico (redução) com fluxo de H_2 a 500°C por 1h; (c) Re_2O_7 sem tratamento térmico (ST); e (d) Re_2O_7 após o tratamento térmico com fluxo de H_2 a 500°C por 1h.

Em relação ao precursor Re_2O_7 , as amostras antes e após a redução não apresentam picos evidentes relacionados a alguma espécie de rênio. A ausência desses picos sugere que as espécies

de rênio presentes nessas amostras possuem dimensões finitas e estão homogeneamente distribuídas, conforme também demonstrado pelos resultados de MET^{37,169}. Isto ocorre porque partículas nanométricas com dimensões finitas nos padrões de difração de raios X exibem uma tendência de alargamento do pico e abaixamento da sua intensidade, tornando imperceptível os seus planos cristalinos nas medidas^{169,170}.

Embora não se tenha notado o aparecimento de picos atribuíveis à alguma espécie de Re, os padrões de difração de raios X das amostras dos catalisadores de 14 wt. %, de ambos os precursores, exibem na região de 2θ entre 35 e 45 a tendência de formação de um pico alargado, que pode estar relacionado a formação de espécies de Re metálico e/ou a formação de um filme de ReO_x amorfo. Para maiores detalhes sobre este fenômeno, faz-se necessário a realização de refinamentos de Rietveld desses padrões de DRX.

5.1.5. Redução em Temperatura Programada

Os perfis de redução dos catalisadores estudados submetidos à atmosfera de H_2 estão exibidos na Figura 17. Com base nesta figura, nota-se picos de redução característicos das espécies de rênio na região de aproximadamente 300 – 400 °C e picos de redução relacionados à titânia são visíveis somente em temperaturas acima de 500°C, ambos estão coerentes com os dados da literatura.

Por exemplo, Gothe *et al.* (2020)⁷⁸ obtiveram uma temperatura de redução de 374 °C para o $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{TiO}_2$ (P25) com teor de 6 wt. % Re sintetizado pelo método de impregnação úmida. Por sua vez, Li *et al.*¹⁷⁴ (2015) encontraram uma temperatura de redução de ~ 299 °C para o NH_4ReO_4 (1.9 wt% Re)/ TiO_2 (P25), Jeong *et al.* (2021)³⁴ alcançaram ~ 290 °C para o NH_4ReO_4 (7 wt% Re)/ TiO_2 (anatásio) e o NH_4ReO_4 (5 wt% Re)/ TiO_2 sintetizado por Toyao *et al.* (2017)¹⁷³ apresentou uma temperatura de redução entre ~ 270 – 280 °C. Esses materiais também foram produzidos pelo método de impregnação úmida, o segundo com controle de pH = 1 e sem calcinação. O terceiro e o quarto sem controle do pH e com calcinação, 300 °C/2h e 500°C/3h respectivamente. Com esses dados, pode-se inferir que mudanças nas condições experimentais de síntese também podem afetar a temperatura de redução do catalisador.

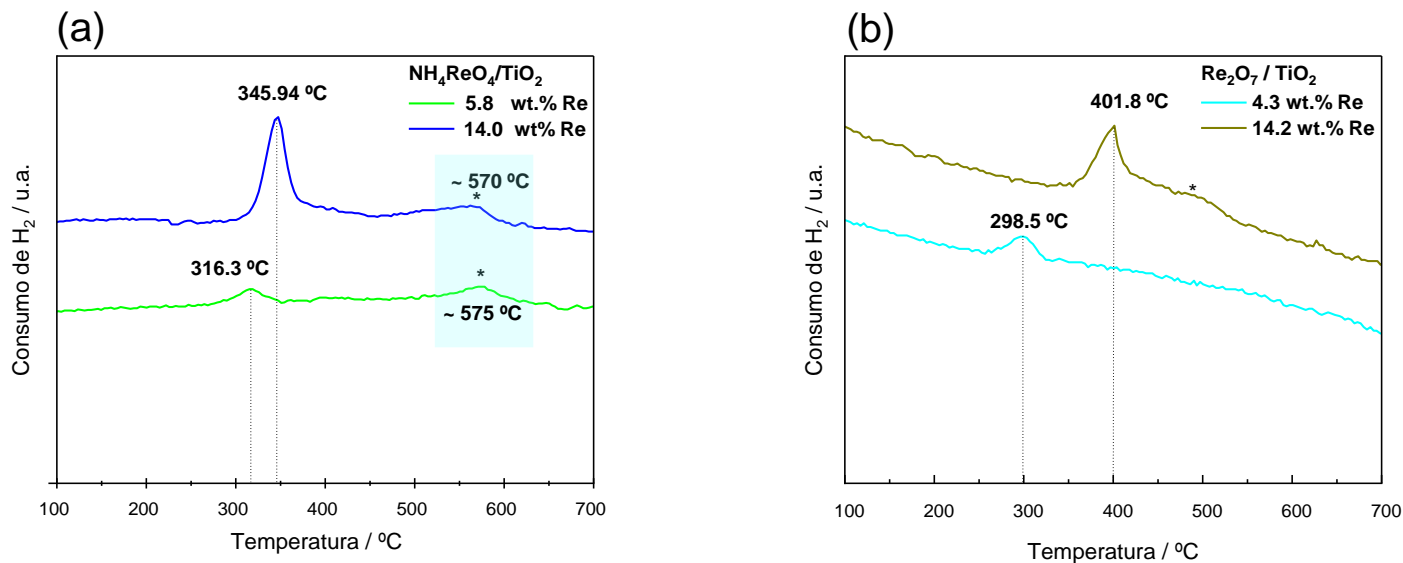


Figura 17 – Perfis de TPR - H₂ dos catalisadores impregnados não reduzidos com diferentes teores dos precursores: (a) NH₄ReO₄ e (b) Re₂O₇.

Os resultados também revelam que o aumento do teor do precursor em ambos os catalisadores resulta em aumento da intensidade do pico de redução devido a uma maior quantidade de rênio para ser reagido com o H₂ e um deslocamento em direção a temperaturas maiores. Este fato sugere que o aumento da fração mássica presente nos catalisadores poderia dificultar o processo de redução, requerendo maior temperatura para que ele aconteça. Além disso, nota-se que o precursor com maior ponto de fusão, o NH₄ReO₄ é reduzido primeiro em relação ao Re₂O₇ que possui menor ponto de fusão. Isto pode sugerir que no primeiro caso a redução acontece primeiro em relação a fusão do precursor, reduzindo a sua mobilidade na superfície, enquanto no segundo caso a fusão pode ser o evento inicial e em seguida ocorre a redução. Como consequência, diferentes tamanhos de partículas e áreas superficiais podem ser obtidas, conforme observado nos resultados anteriores.

Com base nos valores de temperatura de redução dos picos, percebe-se que nos dois tipos de catalisadores contendo aproximadamente 14 wt. % Re ocorre uma diferença de cerca de 56 °C, sendo o catalisador baseado em NH₄ReO₄ mais redutível em relação ao outro catalisador, conforme também revela os resultados de XPS, seção 5.1.6. Além disso, a comparação da

temperatura redução do catalisador $\text{ReO}_x(5.8 \text{ wt. \%Re})/\text{TiO}_2$ sintetizado com o precursor NH_4ReO_4 em relação ao catalisador obtido por Gothe et al. (2020)⁷⁸ de semelhante teor de elemento ativo indica também uma diferença de $\sim 58 \text{ }^\circ\text{C}$. A diferença de temperatura entre os catalisadores possuindo teores de Re entre ~ 6 e 14 wt. \% nos dois conjuntos indica uma diferença de cerca de $29 \text{ }^\circ\text{C}$, novamente um padrão é mantido. Quando se compara a diferença de temperatura de redução entre os catalisadores à base de Re_2O_7 com teores de Re de 4 e 6% (da literatura) a diferença de temperatura é alterada para $\sim 75 \text{ }^\circ\text{C}$ com variação de apenas cerca de 2 wt% de Re, insinuando o aumento da interação óxido/suporte com a redução da composição de Re.

Em relação a redutibilidade do suporte, nota-se que no conjunto de catalisadores baseados em NH_4ReO_4 picos de redução do óxido de titânio se manifestam próximos a $578 \text{ }^\circ\text{C}$, acima do valor reportado por Jeong et al. (2021)³⁴ para o $\text{ReO}_x(7 \text{ wt. \%})/\text{TiO}_2$ (NH_4ReO_4) e abaixo dos valores de temperatura de redução para o TiO_2 puro, que apresenta picos entre $600 - 700 \text{ }^\circ\text{C}$ ^{54,188-190}. Por sua vez, nos catalisadores à base de Re_2O_7 há a presença de um pico sutil próximo a $\sim 500 \text{ }^\circ\text{C}$, que poderia ser atribuído à redução do suporte. Na amostra menos concentrada o pico de redução do TiO_2 não é observado no intervalo de temperatura investigado. Em estudo realizado por Ting et al. (2022)¹⁰⁰ picos de redução do TiO_2 também não são observados para o catalisador $\text{ReO}_x/\text{TiO}_2$ (NH_4ReO_4) contendo $\sim 5 \text{ wt\% Re}$, sendo visível apenas o pico de redução do precursor abaixo de $300 \text{ }^\circ\text{C}$. Com isso, pode-se sugerir que neste catalisador o suporte tem maior resistência em ser reduzido frente aos outros materiais analisados, resultando também em um potencial forte interação entre as espécies de Re reduzidas provenientes do Re_2O_7 e o TiO_2 .

O real motivo destes fenômenos ainda não está suficientemente elucidado. Contudo, os resultados sugerem uma maior interação óxido/suporte entre os catalisadores sintetizados pelo precursor Re_2O_7 em relação ao NH_4ReO_4 e entre os catalisadores à base de Re_2O_7 menos concentrados. Esta última evidência corrobora com o resultado obtido por Shen et al. (2022)³⁷ com os catalisadores $\text{ReO}_x/\text{In}_2\text{O}_3$ em diferentes frações mássicas. Os autores constataram a existência do fenômeno de interação metal-óxido/suporte no catalisador com menor fração mássica de Re (1 %) em relação a maiores frações (5 %). Esse estudo, assim como outros^{100,101}, associa a manifestação deste fenômeno com as dimensões dos elementos ativos, quanto menor o

tamanho maior a interação. Entretanto, quando esse parâmetro aumenta, o fenômeno tende a reduzir de intensidade. No caso dos catalisadores sintetizados neste trabalho o efeito de interação metal-óxido/suporte indica seguir uma outra dinâmica, que necessita ser melhor investigada.

5.1.6. Espectroscopia Fotoeletrônica por Raios X

Os espectros de XPS do nível Re 4f dos catalisadores reduzidos estão disponíveis na Figura 18. As medidas foram realizadas em modo *ex-situ*. Na Tabela 6 estão listados os valores das composições das espécies de Re e das energias de ligação obtidas nos espectros, bem como outros parâmetros. É importante ressaltar que antes da medição as amostras foram submetidas ao ar atmosférico durante a manipulação até o equipamento de análise, fato que pode acarretar na oxidação parcial de algumas espécies de Re ¹⁹¹.

De acordo com espectros Re 4f, foram detectados múltiplos estados de oxidação nos catalisadores quando submetidos a redução do H₂, quatro no total. Os estados de oxidação do rênio presente na superfície do catalisador podem ser: Re (0), Re (IV), Re (VI) e Re (VII), relacionados ao rênio metálico, ReO₂, ReO₃ e Re₂O₇ ou NH₄ReO₄, respectivamente. A atribuição das espécies aos picos foi realizada a partir dos valores da energia de ligação dos picos relativos à transição 4f_{7/2} obtidas experimentalmente com os valores disponíveis na literatura ^{21,34,37,78,191-198}.

A literatura também reporta os estados de oxidação +1 e +2 para o Re entre 40,5 e 41,5 eV ¹⁹¹. Segundo Greiner *et al.* (2014), estes estados de oxidação são associados a presença de subóxidos e/ou de complexos carbonílicos formados na superfície do Re metálico, sendo um indicativo da presença da espécie Re (0) na superfície. Contudo, rênio com cargas parciais +1 e +2 são geralmente detectáveis em medidas a temperaturas acima 450 °C, devido à sua baixa estabilidade térmica em condição ambiente.

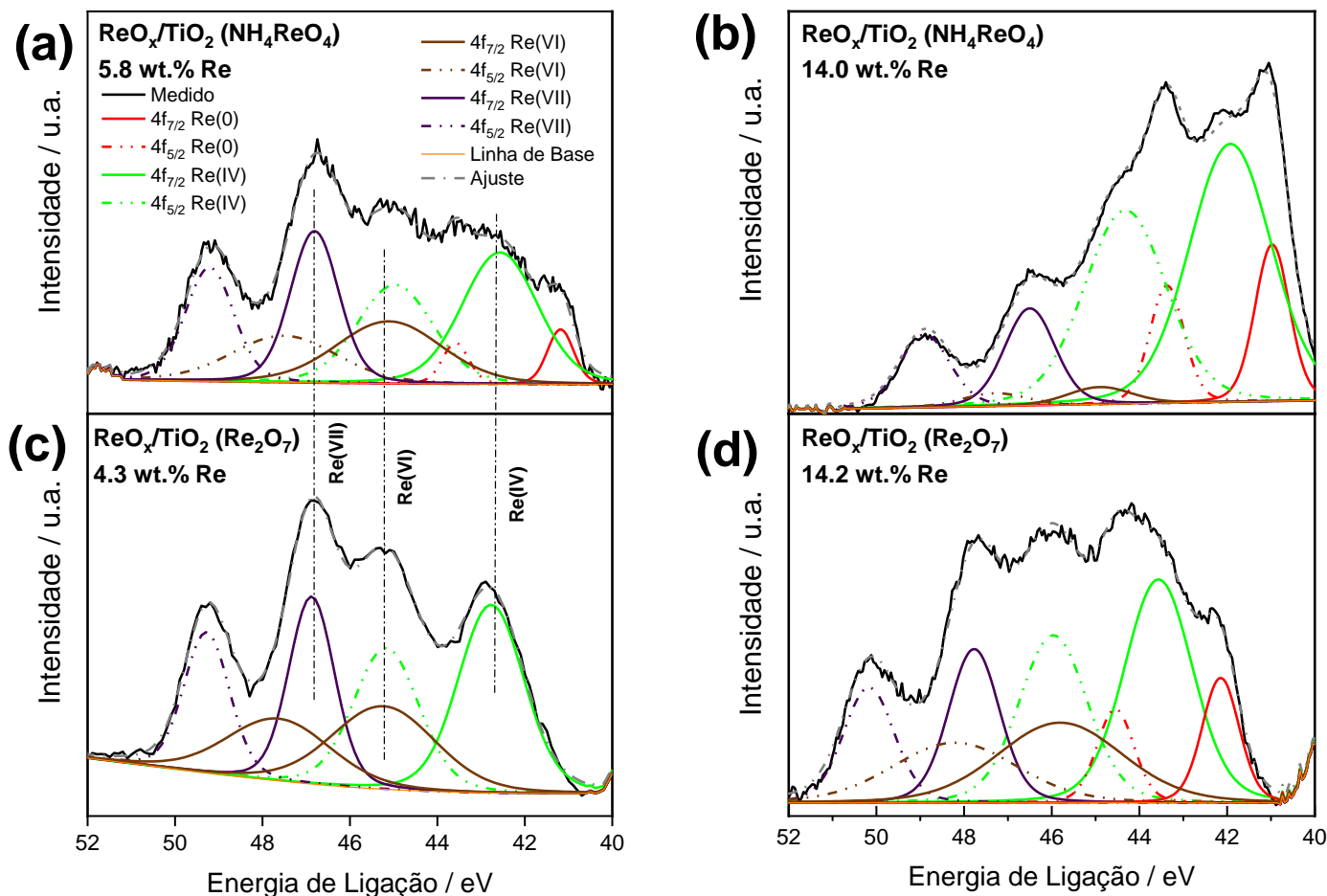


Figura 18 – Espectros de XPS do nível Re 4f dos catalisadores reduzidos, $\text{ReO}_x/\text{TiO}_2$: (a) 5.8 wt.% Re (NH_4ReO_4), (b) 14.0 wt.% Re NH_4ReO_4 , (c) 4.3 wt.% Re (Re_2O_7) e (d) 14.2 wt.% Re (Re_2O_7).

Os dados da Figura 18 apontam para a presença de rênio metálico na maioria dos catalisadores, especialmente os sintetizados pelo precursor NH_4ReO_4 . A espécie de Re dominante em todos os catalisadores analisados foi o Re (IV), isto é, ReO_2 . A maior fração de ReO_2 em relação aos outros óxidos pode estar atrelada às reações de redução dos óxidos de rênio com H_2 , segundo as equações químicas descritas na seção 3.1. Greiner *et al.* (2014)¹⁹¹, sugere que picos de ReO_2 podem aparecer no XPS pela combinação de picos de sub-óxido ReO (isto é, Re (+2)) e Re_2O_7 . Ademais, a grande presença deste último composto pode ocorrer em razão da formação

de um filme na superfície do Re metálico e dos demais óxidos, visto que o Re_2O_7 é a espécie mais estável em condição ambiente.

Material	Estado de oxidação	Transição Re 4f	Posição (eV)	FWHM	Composição Relativa (%)
5.8 wt. Re% (NH_4ReO_4)	Re (0)	7/2	41,2	0,7	5,7
		5/2	43,6		
	Re (IV)	7/2	42,6	2,0	39,4
		5/2	45,0		
	Re (VI)	7/2	45,1	2,8	25,9
		5/2	47,5		
	Re (VII)	7/2	46,8	1,3	29,0
		5/2	49,2		
14.0 wt. Re% (NH_4ReO_4)	Re (0)	7/2	41,0	0,9	16,6
		5/2	43,4		
	Re (IV)	7/2	41,9	2,2	65,1
		5/2	44,3		
	Re (VI)	7/2	44,9	1,7	3,4
		5/2	47,3		
	Re (VII)	7/2	46,5	1,4	15,0
		5/2	48,9		
4.3 wt. Re% (Re_2O_7)	Re (0)	7/2	-	-	-
		5/2	-		
	Re (IV)	7/2	42,8	1,8	41,9
		5/2	45,2		
	Re (VI)	7/2	45,2	2,8	29,1
		5/2	47,6		
	Re (VII)	7/2	46,9	1,2	29,0
		5/2	49,3		
14.2 wt. Re% (Re_2O_7)	Re (0)	7/2	42,2	1,0	12,3
		5/2	44,6		
	Re (IV)	7/2	43,6	1,7	40,4
		5/2	46,0		
	Re (VI)	7/2	45,8	3,0	26,5
		5/2	48,2		
	Re (VII)	7/2	47,8	1,4	20,8
		5/2	50,1		

Tabela 6 –Energia de ligação e FWHM das transições $4f_{7/2}$ e $4f_{5/2}$ das espécies superficiais de rênio, e composição das espécies de rênio na superfície do catalisador.

Com base na Tabela 6, verifica-se que os valores do parâmetro FWHM são similares para cada transição de Re (n). Com exceção apenas no pico da espécie Re (IV) do catalisador Re NH₄ReO₄/TiO₂ (14 wt.%), que apresentou uma variação de mais de uma unidade. Em relação à composição de Re na superfície, a comparação entre os catalisadores à base de NH₄ReO₄ menos e mais concentrado revela o aumento da fração de Re (0) e Re (IV) e uma redução expressiva de Re (VII) e o Re (VI). Nos catalisadores à base de Re₂O₇, o aumento do teor de Re favoreceu a formação de Re (0) e a redução de Re (VII). As composições de Re (IV) e Re (VI) foram pouco afetadas.

Quando se compara os espectros de XPS dos catalisadores menos concentrados dos diferentes precursores, Figura 18 (a) e (c), percebe-se que a maioria dos picos estão bem alinhados. Contudo, os catalisadores com elevados teores de Re apresentam deslocamentos de aproximadamente ~ 1,7 eV para o Re (IV) e ~ 1 eV para as espécies de Re (0), Re (VI) e Re (VII). Os picos das espécies de Re do catalisador baseado em Re₂O₇ estão mais deslocados em direção a maiores energias de ligação, resultado que pode sugerir uma maior interação deste com o suporte frente ao outro. Este resultado é condizente com o observado na técnica de TPR. De acordo com a literatura^{33,177,199}, diferenças entre as energias de ligação podem ter relação com distintas forças de ligação das espécies Re = O terminais e o ambiente químico da superfície.

Curiosamente, o espectro de XPS do catalisador sintetizado com NH₄ReO₄ contendo 5.8 wt % Re indica a presença de Re (0), o que não é observado no catalisador baseado em Re₂O₇ com composição semelhante sintetizado por Gothe *et al.* (2020)⁷⁸. Outros dados de XPS da literatura mostram que o ReO_x (NH₄ReO₄) com 7% de teor mássico de Re depositado em TiO₂ (anatásio) não apresenta picos relacionados ao estado de oxidação Re (0)³⁴. Todavia, no estudo publicado por Yang *et al.* (2023)¹⁸³, Re (0) em ReO_x/TiO₂ pode ser constatado em frações mássicas a partir de 5 wt. Re%. Em outro estudo com ReO_x/In₂O₃^{37,181}, a presença de Re metálico já é detectável em teores mássicos de Re a partir de 3 %. Deste modo, os resultados obtidos nesta dissertação estão de acordo com estes três últimos estudos.

Por fim, é válido ressaltar que a maior presença de espécies reduzidas de Re nos catalisadores baseados em NH₄ReO₄ corrobora parcialmente com os resultados de TPR-H₂, contribuindo para o fortalecimento da hipótese de que o primeiro possui maior capacidade de redutibilidade em relação ao Re₂O₇. Além disso, os resultados de XPS indicaram que os

catalisadores com temperaturas de redução mais elevadas foram mais reduzidos em comparação com os catalisadores que apresentaram a menor temperatura de redução. Surpreendentemente, neste ponto, os resultados obtidos por XPS e TPR se contradizem. Essa discrepância pode estar relacionada ao modo e ao tempo de exposição da amostra ao H₂ para as diferentes técnicas, bem como à influência do tratamento térmico, que pode favorecer uma maior dispersão e contribuir para a formação de nanoclusters e nanopartículas dos elementos, com potencial para promover um fenômeno de interação óxido-suporte, conforme já discutido em seções anteriores.

5.1.7. Espectroscopia Raman

Os espectros Raman do suporte sem e com tratamento térmico podem ser vistos na Figura 19. Os resultados revelam que o TiO₂ – P25 apresenta modos vibracionais característicos da fase anatásio^{200–203}, a fase dominante na superfície e no *bulk* do material, inexistindo os modos da outra fase.

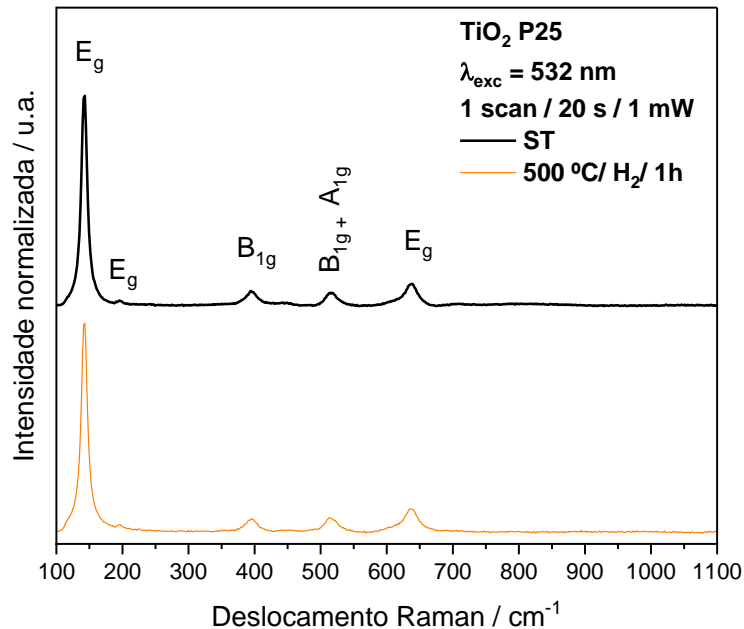


Figura 19 – Espectros Raman do suporte (TiO₂ - puro): sem tratamento (ST) e submetido ao tratamento térmico com hidrogênio.

De acordo com a Teoria de Grupo, as fases anatásio e rutilo do TiO₂ possuem ambos 15 modos vibracionais possíveis no Raman: $1 A_{1g} + 1 A_{2u} + 2 B_{1g} + 1 B_{2u} + 3 E_g + 2 E_u$ (TiO₂–anatásio)^{204,205}, e $1 A_{1g} + 1 A_{2g} + 1 A_{2u} + 1 B_{1g} + 1 B_{2g} + 2 B_{1u} + 1 E_g + 3 E_u$ (TiO₂ – rutilo)^{204,206,207}. Todavia, somente seis modos são ativos para a fase anatásio, possuindo as seguintes simetrias: $1 A_{1g}, 2 B_{1g}, 3 E_g$ ²⁰⁶. Para a fase rutilo, são ativos apenas os quatro modos: B_{1g}, E_g, A_{1g} e B_{2g} ^{206,207}. Estes modos ativos estão relacionados com as vibrações de estiramento, torção e flexão das ligações Ti – O na estrutura do suporte. Nos espectros Raman da Figura 19 foram detectados modos Raman ativos localizados entre 100 e 700 cm⁻¹, condizente com outros estudos experimentais disponíveis na literatura^{48,184,208–210}. Os modos ativos podem ser caracterizados como:

- E_g (~ 150 e 640 cm⁻¹): associado a vibrações de alongamento simétricas da ligação O – Ti – O;
- $B_{1g} + A_{1g}$ (~ 520 cm⁻¹): relacionado à flexão simétrica e antissimétrica das vibrações da ligação O – Ti – O, respectivamente;
- As bandas em ~ 640, 520 e 395 cm⁻¹ possuem relação com distorções moderadas de octaedros TiO₆⁸⁻ na fase anatásio.

Baseado na Figura 19, é válido afirmar que o ordenamento de curto alcance do suporte é pouco afetado pela redução sem a presença de elementos ativos sob sua superfície. A partir deste resultado, juntamente com os resultados de DRX da seção 5.1.4, pode-se descartar a presença de mudanças estruturais causadas apenas pela variável temperatura de tratamento térmico isoladamente nos materiais.

Os Espectros Raman dos catalisadores baseados nos dois precursores de rênio também foram obtidos e podem ser vistos nas Figuras 20 e 21. Para facilitar o processo de identificação dos modos vibracionais dos catalisadores geraram-se espectros dos precursores NH₄ReO₄ e Re₂O₇ comerciais bem como outras espécies de rênio que podem estar presente após a etapa de tratamento térmico (redução) com H₂ e são ativas no Raman: ReO₂ e ReO₃^{34,36,78}. Os espectros Raman dos padrões de referência podem ser consultados no Apêndice III, Figura A3.1.

O NH₄ReO₄, de acordo com estudos teóricos, apresenta 60 modos vibracionais^{211,212}, classificados em: modos internos ($4 A_g + 6 B_g + 4 E_g + 6 A_u + 4 B_u + 4 E_u$), modos externos (2

$A_g + 2 B_g + 4 E_g + A_u + 2 B_u + 3 E_u$) e modos acústicos ($A_u + E_u$). Contudo, somente 18 modos são ativos no Raman. Estudos experimentais revelam apenas 7 modos visíveis, dependentes da temperatura, nos espectros Raman na região entre $0 - 1100 \text{ cm}^{-1}$ ^{15,211}. Picos na região entre $850 - 1050 \text{ cm}^{-1}$ pode ser estar relacionados ao estiramento simétrico e assimétrico da ligação Re – O, enquanto que os picos presentes na região entre $150 - 456 \text{ cm}^{-1}$ tem relação com o estiramento simétrico da ligação Re – O – Re e os modos de flexão.

Conforme a literatura, o Re_2O_7 pode exibir 21 modos vibracionais ($7 A_{1g} + 4 A_{2g} + 4 B_{1g} + 6 B_{2g}$), sendo muitos deles coincidentes devido ao acoplamento entre as terminações das moléculas e a possibilidade de desdobramento dos níveis vibracionais pela mudança de simetria dos grupos $[\text{ReO}_3^-]$ na rede cristalina^{15,18,213}. Isto resulta em um espectro Raman do sólido bastante complexo, que dificulta a atribuição dos picos aos seus reais modos vibracionais.

Em estudo realizado por Espectroscopia Raman e FTIR *in-situ*, Andriopoulou e Boghosia (2018)³³ constataram a existência de um equilíbrio de sítios terminais, $(\text{Re}=\text{O})_n$, com a mudança da temperatura ($T_{\text{ambiente}} - 430 \text{ }^\circ\text{C}$) sob fluxo de O_2/He e em condições anidras. Nos experimentos foram utilizados $\text{TiO}_2 - \text{P25}$ comercial como suporte, além de NH_4ReO_4 e compostos de molibdênio e tungstênio como precursores. Antes das medições, todos os catalisadores foram submetidos à calcinação na presença de ar atmosférico a $480 \text{ }^\circ\text{C}$ por 4 h. Os resultados revelaram a existência de três possíveis ligações $(\text{M}=\text{O})_n$ terminais ($\text{M} = \text{metal} = \text{Re, Mo ou W}$) denominados de mono-oxo ($n=1$), dióxido ($n=2$) e trióxido ($n=3$) terminal com base na quantidade de ligações $\text{R}=\text{O}$ livres e O coordenado com o metal, Figura 22. As três espécies terminais podem existir mutuamente e apresentarem modos de vibração distintos, porém no ReO_x o dióxido e trióxido terminal são difíceis serem separados, com picos em frequências de vibração entre $\sim 960 - 990 \text{ cm}^{-1}$ ^{15,18,31-33,35,180,214,215}. O pico relacionado ao modo de vibração da espécie mono-oxo terminal deve apresentar sinal Raman na frequência de $\sim 1000 \text{ cm}^{-1}$ ¹³³. Os pesquisadores atribuíram este comportamento das espécies MO_x na superfície do TiO_2 em razão da existência da grande quantidade de hidroxilas de superfície que são desprotonadas e/ou rompidas com a adição de energia térmica e, conseqüentemente, levam à redução da energia livre de superfície. Além disso, a baixa cobertura de óxido metálico sobre o suporte (i.e. superf¹⁸⁰ície coberta abaixo da sua saturação) também pode ser considerando um fator adicional devido ao maior espaçamento e

poder de mobilidade entre as ligações terminais sob a superfície para a formação de ligação com o metal do suporte.

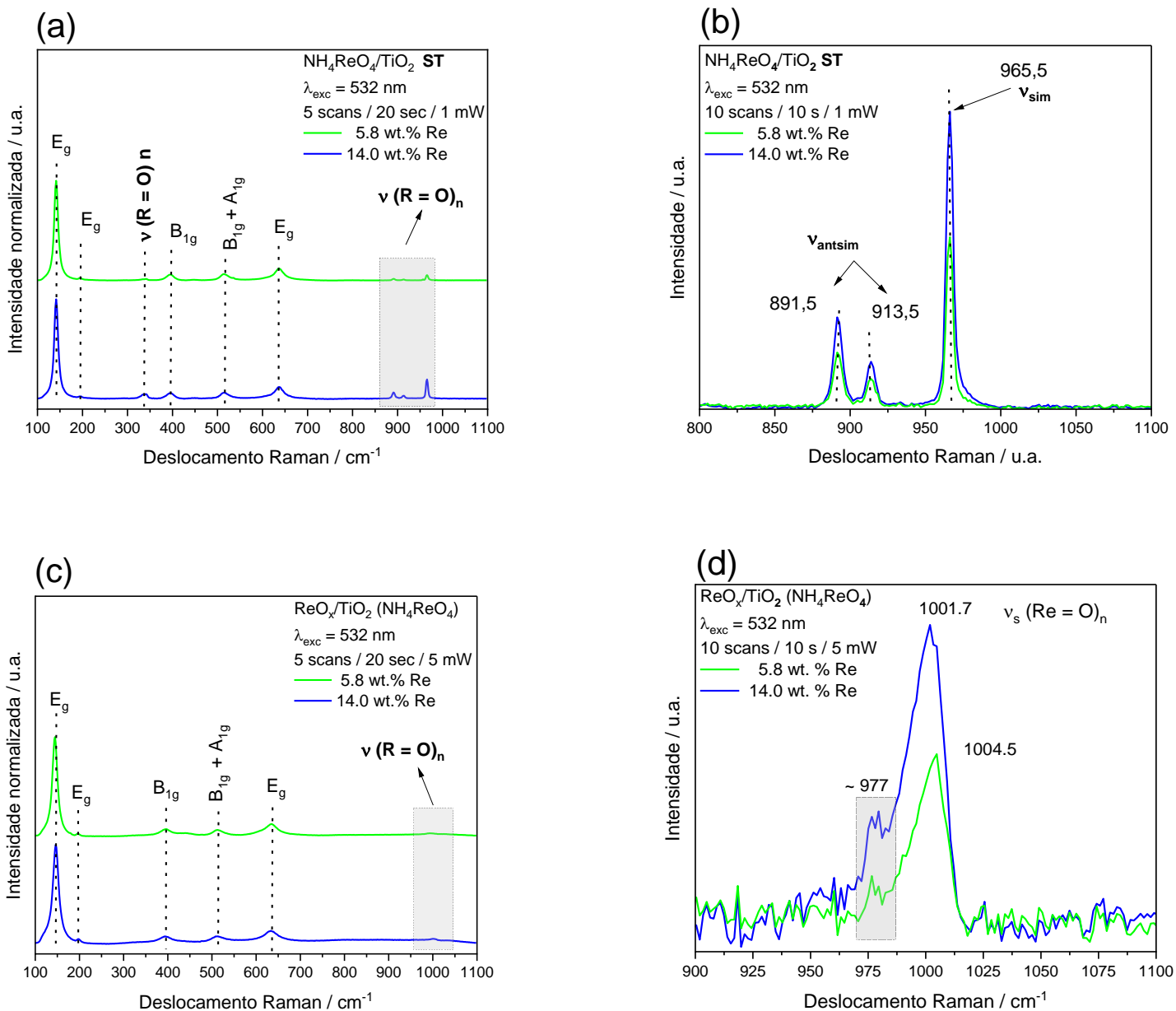


Figura 20 – Espectros Raman dos catalisadores com o precursor NH_4ReO_4 : (a) sem tratamento, (b) sem tratamento com ampliação na região $800 - 1100 \text{ cm}^{-1}$, (c) reduzidos e (d) reduzidos com ampliação na região de $900 - 1100 \text{ cm}^{-1}$.

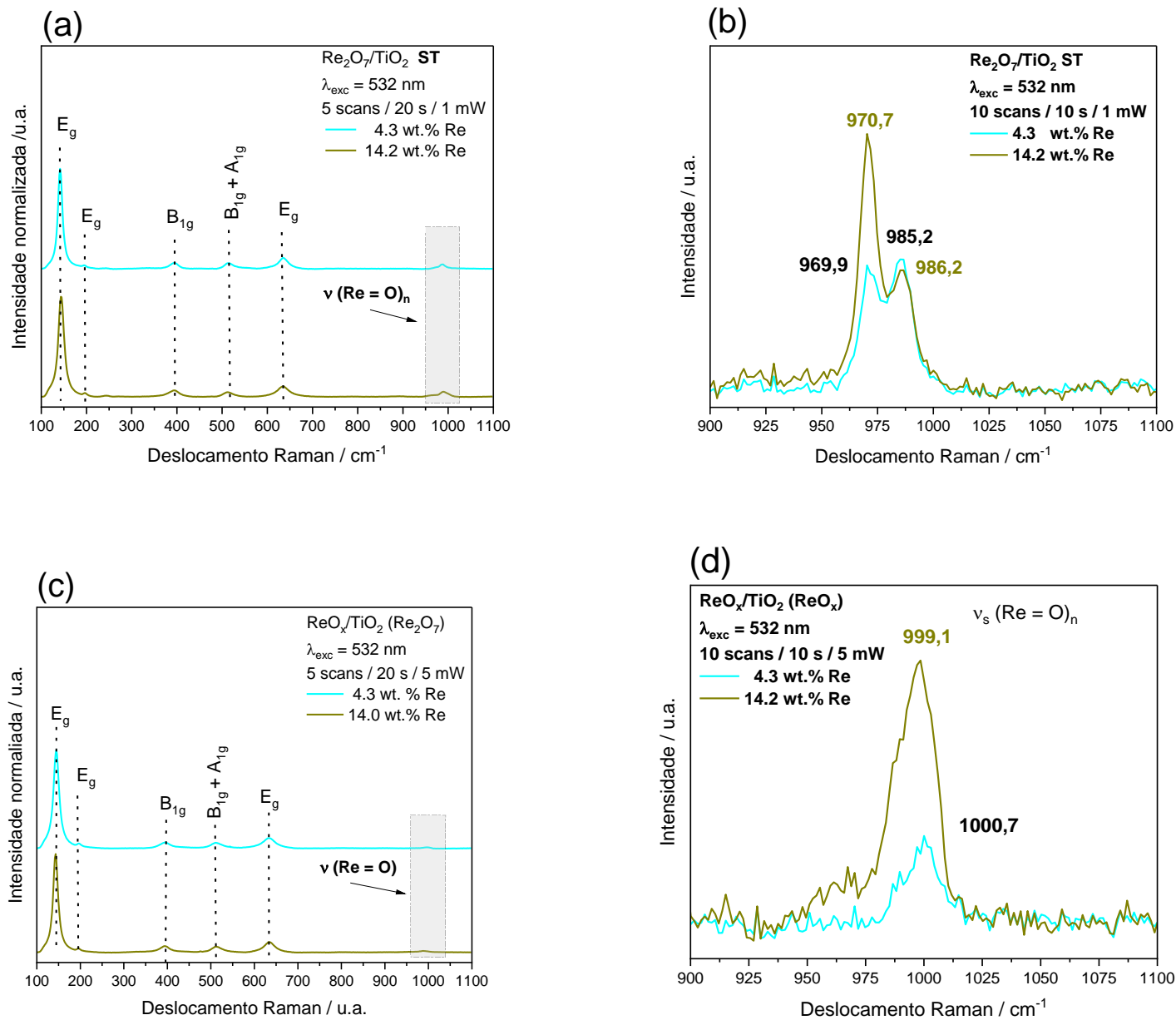


Figura 21 – Espectros Raman dos catalisadores com o precursor Re₂O₇: (a) sem tratamento, (b) sem tratamento com ampliação na região 900 – 1100 cm⁻¹, (c) reduzidos e (d) reduzidos com ampliação na região de 900 – 1100 cm⁻¹.

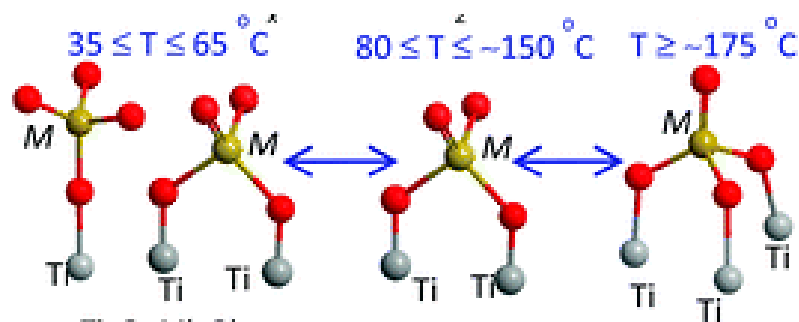


Figura 22 – Possíveis sítios terminais de $(M=O)_n$ (sendo $n = 3, 2$ e 1 , respectivamente) em $TiO_2 - P25$ em função da temperatura. Extraído de Andriopoulos e Boghosian (2018)³³.

A partir dos espectros Raman dos catalisadores, percebe-se que a deposição do elemento ativo não afetou a estrutura do suporte. Isto já era esperado, pois as condições de síntese e tratamento térmico não são suficientes para promover uma troca de cátions Ti^{4+} ou Ti^{3+} por algum Re^{n+} na rede cristalina, apesar das proximidades dos seus raios atômicos das espécies iônicas $216,217$.

Com base nas informações obtidas a partir dos espectros Raman, é possível afirmar que em todas as amostras antes do tratamento térmico, a espécie tri-oxo é a predominante. Contudo, ao serem submetidas ao tratamento térmico, essa espécie é substituída pelas espécies mono-oxo e/ou di-oxo. A presença dessas espécies $Re=O$ mono ou di-terminais pode estar relacionada à presença de $Re(IV)$ e $Re(VI)$ na superfície do catalisador, como revelaram os resultados de XPS. Em todos os catalisadores reduzidos, os picos mais intensos associados ao Re estão localizados próximo da frequência característica dos $Re=O$ monoterminais, provavelmente, devido à maior fração de ReO_2 presente na superfície de todos estes materiais.

Os espectros Raman dos catalisadores produzidos com o precursor NH_4ReO_4 antes da redução indicou a presença de picos intensos e característicos de tetraedros ReO_4^- distorcidos devido à quebra da degenerescência do modo de estiramento antissimétrico entre $888 - 921\text{ cm}^{-1}$, além da manutenção do pico relacionado ao estiramento simétrico em $\sim 965\text{ cm}^{-1}$. Conforme pode ser visto na Figura 20 (b), o aumento da fração de Re aumenta a intensidades dos picos sugerindo o aumento da polarizabilidade das ligações $Re=O$ dos tetraedros ReO_4^- . Além disso, também nota-se que o tratamento térmico deste material provocou alterações nos padrões

dos picos em relação ao catalisador sem tratamento. Observou mudanças dos padrões de intensidade dos picos, bem como deslocamentos para regiões de maiores frequências, no caso $970 - 1005 \text{ cm}^{-1}$. A diferença de área entre os dois picos dos materiais reduzidos é o dobro de intensidade. Além disso, os dados das frequências máximas dos picos mais intensos da Figura 20 (d) sugerem que os $\text{Re} = \text{O}$ monoterminais do catalisador menos concentrado apresenta maior ordem de ligação em relação ao mais concentrado. A compreensão plena das razões para tal fenômeno ainda é um desafio, porém acredita-se que isso possa influenciar de algum modo a adsorção de algumas espécies nos sítios catalíticos.

Os espectros Raman dos catalisadores baseados em Re_2O_7 antes da redução exibiram picos referentes às espécies de Re na região $960 - 980 \text{ cm}^{-1}$, referente ao estiramento simétrico da ligação $\text{Re} - \text{O}^{15}$. O espectro com rede de difração fixa, Figura 21 (b), revelou duas bandas nesta região, que podem ter relação a diferentes tipos de ligação $\text{Re} - \text{O}$ ou o desdobramento dos níveis vibracionais. As amostras deste conjunto de catalisador, quando reduzidas, também exibiram uma mudança do formato e da posição dos picos para regiões de maior frequência em razão da alteração dos tipos de $\text{Re} = \text{O}$ terminais. Neste conjunto, a diferença entre as duas áreas nos materiais reduzidos da Figura 21 (d) é de aproximadamente 3 vezes, bem maior do que nos materiais à base de NH_4ReO_4 da Figura 20 (d). A diferença entre as razões nos dois casos pode ter alguma relação com o aumento da composição de Re (0), que reduz a disponibilidade de $\text{Re} = \text{O}$ terminais.

De modo similar aos catalisadores baseados em NH_4ReO_4 , os materiais sintetizados via óxido de rênio VII também indicaram que a força de ligação dos $\text{Re} = \text{O}$ monoterminais dos catalisadores com menor teor de Re tende a ser maior em relação ao $\text{ReO}_x/\text{TiO}_2$ contendo o maior teor do elemento ativo. Como dito anteriormente, as razões para este fenômeno encontram-se ainda insuficientemente esclarecidas.

Em estudo desenvolvido por Yang *et al.* (2023)⁹⁹, espectros Raman de catalisadores $\text{ReO}_x/\text{TiO}_2$ (0.5 a 25 wt.% Re) impregnados com NH_4ReO_4 e reduzidos a $500 \text{ }^\circ\text{C}$ por 0.5 h com H_2 foram gerados. Os espectros foram obtidos usando uma fonte de excitação de $\lambda = 532 \text{ nm}$, potência 20 mW e 30 s de exposição a amostra. Observou-se picos relacionados aos $\text{Re} = \text{O}$ monoterminais na região próximo a $\sim 1008 \text{ cm}^{-1}$ nos catalisadores contendo 5 a 25 wt.% Re, que foram atribuídos ao estiramento simétrico da ligação $\text{Re} = \text{O}$. A partir da composição mássica

superior a 20 % Re, picos relacionados ao estiramento antissimétrico desta ligação foram detectados na região próximo $\sim 980 \text{ cm}^{-1}$. Logo, os resultados obtidos nesta dissertação estão em consonância com os disponíveis na literatura.

5.2. Desempenho catalítico

Os resultados dos testes catalíticos da reação de hidrogenação de CO_2 em condições supercríticas, em um reator batelada, com os catalisadores baseados nos precursores NH_4ReO_4 e Re_2O_7 poderão ser vistos ao longo desta seção. A quantificação dos resultados deu-se em termos da conversão de CO_2 e seletividade para os produtos majoritários, i.e. metano, metanol e monóxido de carbono. As reações também geraram traços de etanol, 2-propanol e etano, sendo este último sintetizado em maior quantidade. Como as frações destes álcoois são muito baixas ($< 1,0 \%$) e o etano é um produto indesejável, estes três compostos químicos foram nomeados de “Outros” no cômputo dos resultados. Nos testes catalíticos foram investigados a influência da variação da razão H_2/CO_2 (entre 1 e 4), temperatura (200 e 250 °C), pressão (100 e 200 bar) e composição mássica de Re (4 a 14 wt.% Re) no desempenho catalítico. Para fins didáticos e de simplificação, nesta seção será adotada a nomenclatura $6\text{ReO}_x/\text{TiO}_2$ para se referir aos catalisadores baseados nos diferentes precursores com teor mássico de Re próximo a 6%. Analogamente, esta nomenclatura servirá também para nomear os catalisadores contendo $\sim 4 \text{ wt.}\% \text{ Re}$ e $14 \text{ wt.}\% \text{ Re}$ em $4\text{ReO}_x/\text{TiO}_2$ e $14\text{ReO}_x/\text{TiO}_2$, respectivamente.

Inicialmente, realizou-se reações em branco com o suporte puro nas temperaturas analisadas no estudo. A partir dos resultados, constatou-se que o TiO_2 isoladamente não apresenta nenhuma influência sobre a conversão dos reagentes e a seletividade aos produtos da reação, sendo o ReO_x o responsável pela formação do metanol e dos demais produtos.

5.2.1. Influência da temperatura, pressão e razão $\text{H}_2:\text{CO}_2$

Neste trabalho, foi avaliado inicialmente a variação da temperatura e da razão H_2/CO_2 mantendo a fração mássica do catalisador e a pressão constante nos catalisadores obtidos pelos diferentes precursores. Os resultados deste conjunto de reações químicas encontram-se na Figura

23 e Tabela 7. Com base na Figura 23, nota-se que o aumento da temperatura favorece o aumento da conversão e afeta a seletividade dos produtos, reduzindo a formação de CH₃OH (metanol) e CO, nos dois tipos de catalisadores em discussão.

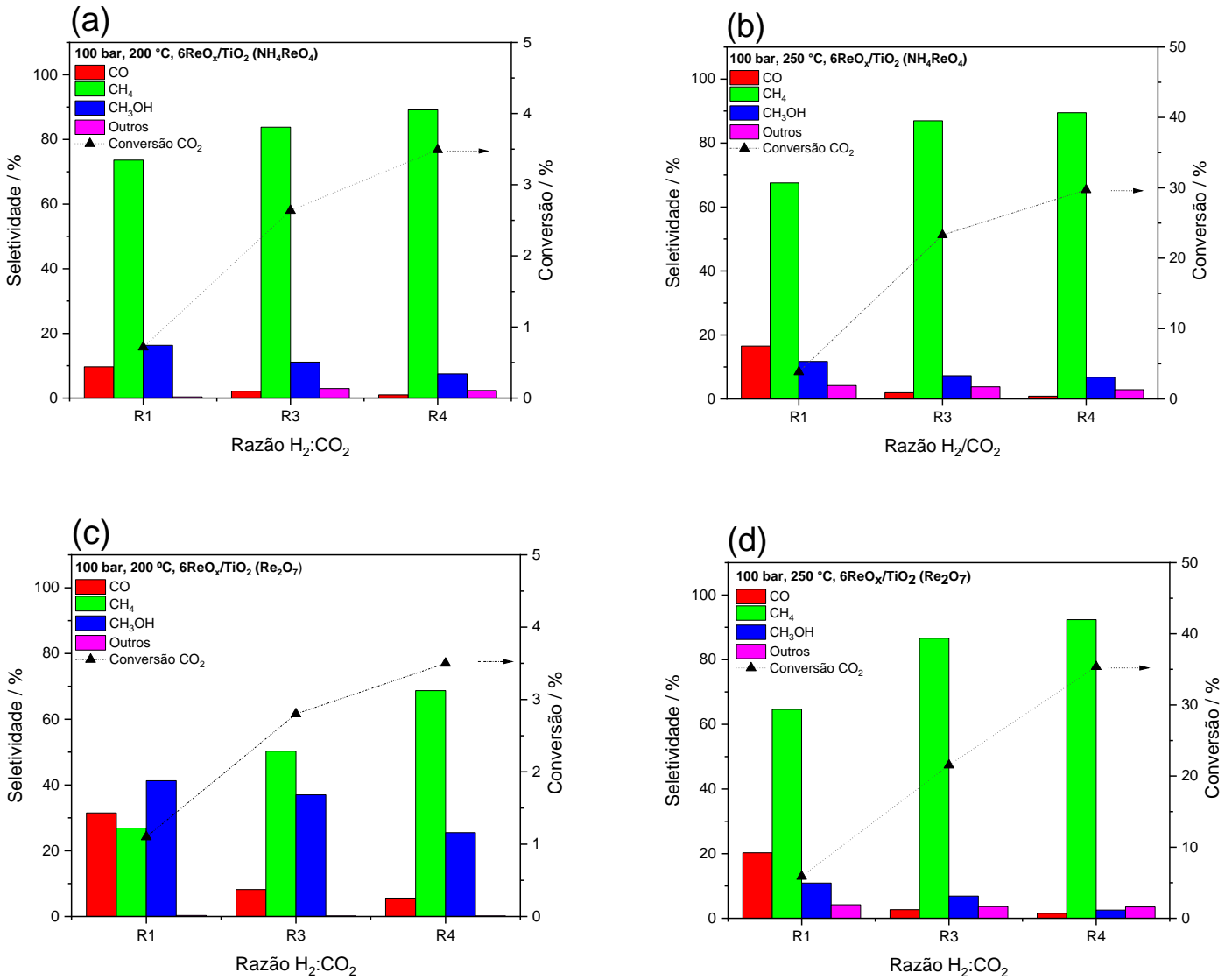


Figura 23 - Variação da razão H₂:CO₂, R, e da temperatura a pressão total constante nos catalisadores ReO_x/TiO₂ (NH₄ReO₄) e ReO_x/TiO₂ (Re₂O₇), sendo R1 = 1, R3 = 3 e R4 = 4.

Precursor	wt. Re / %	Condições de reação			Conversão / %		Seletividade / %		
		H ₂ :CO ₂	P / bar	T / °C	CO ₂	CO	CH ₄	CH ₃ OH	Outros*
NH ₄ ReO ₄	5,8%	1	100	200	0,7 ± 0,1	9,7 ± 1,1	73,6 ± 0,4	16,3 ± 0,9	0,4 ± 0,1
NH ₄ ReO ₄	5,8%	3	100	200	2,6 ± 0,3	2,1 ± 0,6	83,8 ± 1,8	11,1 ± 2,2	2,9 ± 0,1
NH ₄ ReO ₄	5,8%	4	100	200	3,5 ± 0,1	1,0 ± 0,4	89,1 ± 0,8	7,5 ± 0,2	2,4 ± 0,2
NH ₄ ReO ₄	5,8%	1	100	250	3,9 ± 0,5	16,6 ± 2,5	67,6 ± 2,8	11,7 ± 1,1	4,2 ± 0,6
NH ₄ ReO ₄	5,8%	3	100	250	23,3 ± 1,3	2,0 ± 0,6	87,0 ± 1,5	7,3 ± 1,3	3,8 ± 0,8
NH ₄ ReO ₄	5,8%	4	100	250	29,7 ± 1,8	0,9 ± 0,1	89,5 ± 1,1	6,8 ± 1,1	2,9 ± 0,0
Re ₂ O ₇	6,1%	1	100	200	1,1 ± 0,1	31,5 ± 1,2	26,9 ± 0,6	41,3 ± 0,8	0,3 ± 0,0
Re ₂ O ₇	6,1%	3	100	200	2,8 ± 0,5	8,2 ± 1,9	50,3 ± 10,1	37,0 ± 8,2	0,2 ± 0,0
Re ₂ O ₇	6,1%	4	100	200	3,5 ± 1,0	5,6 ± 3,0	68,7 ± 12,4	25,5 ± 12,0	0,2 ± 0,1
Re ₂ O ₇	6,1%	1	100	250	5,8 ± 0,3	19,6 ± 1,8	65,3 ± 3,0	10,8 ± 1,7	4,3 ± 0,4
Re ₂ O ₇	6,1%	3	100	250	21,5 ± 1,8	2,7 ± 0,2	86,6 ± 1,8	6,9 ± 1,6	3,5 ± 0,1
Re ₂ O ₇	6,1%	4	100	250	33,9 ± 2,0	1,5 ± 0,1	87,3 ± 6,7	7,6 ± 6,7	3,6 ± 0,2

Condições adicionais: tempo de reação = 16 h, 13 mg de catalisador; Outros* = eteno, 2-propanol e etanol.

Tabela 7 – Desempenho catalítico médio em condições supercríticas sob diferentes temperaturas e razões H₂:CO₂.

Este aumento de conversão está associado ao aumento da velocidade da reação favorecida pelo aumento da energia cinética das moléculas ¹⁴⁴. Em relação a seletividade, o seu desempenho está atrelado a termodinâmica das reações 12 – 15 (seção 3.5), i.e., com as suas energias livre de Gibbs ^{144,218}. Com exceção da Reação 13, as demais exibem aumento deste parâmetro termodinâmico para valores mais positivos com o incremento da temperatura, conseqüentemente as reações tornam-se menos espontâneas, principalmente a reação 12 frente à reação 14, com isso mais CH₄ é gerado. Apesar de o aumento da temperatura resultar na diminuição da energia livre de Gibbs da Reação 13, essa reação ainda mantém valores positivos sob as condições de reação, tornando-se, portanto, desfavorável.

O efeito da temperatura no desempenho catalítico já é um tópico bem explorado na literatura para a rota de síntese em discussão. Os estudos mostram que além do efeito na conversão dos reagentes, a seletividade dos produtos também pode ser afetada, reduzindo a seletividade de metanol a partir de um valor limite de temperatura (> 200 °C), sendo característico da natureza do catalisador^{78,144,219–221}.

Outro fator investigado foi a razão H₂:CO₂ variando entre 1, 3 e 4. Na razão H₂:CO₂ = 1, tem-se excesso de CO₂ (i.e. H₂ é o reagente limitante) nas reações 12 e 14 e a condição

estequiométrica da Reação 13. Quando a razão equivale a 3, tem-se a estequiometria ideal da reação 12, reação principal para a formação de metanol a partir do CO_2 . O acréscimo desta razão para 4, faz o CO_2 se tornar o reagente limitante das reações 12 e 13 e a condição estequiométrica da reação 14 é estabelecida.

Os processos que empregam a conversão direta do CO_2 pela rota de hidrogenação em metanol são tipicamente projetados para operar com CO_2 como reagente limitante¹³⁸. Contudo, muitos estudos presentes na literatura também costumam adotar a razão $\text{H}_2:\text{CO}_2$ de 3 (condição estequiométrica)¹⁴⁴. O uso habitual de excedente de H_2 tem como principal finalidade o controle da fração molar de H_2O no reator, com o intuito de restringir a adsorção de H_2O no catalisador e minimizar efeitos adversos, tais como bloqueio dos sítios ativos ou sinterização¹³⁸. Este procedimento visa evitar possíveis perdas de eficiência no processo catalítico.

Os testes catalíticos efetuados a 200 °C com os catalisadores de ambos os precursores, Figura 23 (a) e (c), revelam que o aumento da razão $\text{H}_2:\text{CO}_2$ tende a aumentar a conversão do CO_2 nos dois catalisadores. Nos testes executados a 250 °C, Figura 23 (b) e (d), com os mesmos catalisadores, a conversão também exibiu aumento com o acréscimo da razão $\text{H}_2:\text{CO}_2$. Neste último caso, o catalisador $6\text{ReO}_x/\text{TiO}_2$ (Re_2O_7) apresentou um padrão de conversão inteiramente linear com o aumento da razão de reagentes.

Em relação a seletividade, nos testes a 200 °C a elevação deste parâmetro promoveu a maior formação de CH_4 e a redução de metanol e CO , favorecendo termodinamicamente a Reação 14 na máxima razão $\text{H}_2:\text{CO}_2$ avaliada. Nessa temperatura, o catalisador $6\text{ReO}_x/\text{TiO}_2$ (Re_2O_7) apresentou maior seletividade para o metanol em comparação ao $6\text{ReO}_x/\text{TiO}_2$ (NH_4ReO_4). Na temperatura de 250 °C, ambos os catalisadores mostraram predileção à formação de CH_4 . Ademais, a redução na formação de metanol e CO também é observada à medida que a razão $\text{H}_2:\text{CO}_2$ aumenta. Estes resultados estão em conformidade com os dados da literatura.

Por exemplo, razões de $\text{H}_2:\text{CO}_2$ entre 3 e 14, a 360 bar e 260 °C, para a síntese de metanol pela hidrogenação catalítica de CO_2 em regime contínuo empregando o $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ sintetizado pelo método de coprecipitação foram investigadas por Bansode e Urakawa (2014)²²². De acordo com os resultados, constatou-se que a alta pressão parcial de H_2 favorece o aumento da taxa de reação, conseqüentemente mais conversão de CO_2 foi obtida. O melhor desempenho foi obtido na razão igual a 10. Sob esta condição, uma conversão de CO_2 acima de 90% foi obtida

e seletividade para o metanol ~ 98%. Em razões acima de 10, o resultado catalítico permaneceu invariável. Em outro estudo, Marcos *et al.* (2022)²²³ investigaram a influência da razão H₂:CO₂ entre 1 e 4 em diferentes temperaturas (200 a 300 °C) a pressão constante de 30 bar em regime contínuo com catalisadores de Cu/ZnO/ZrO₂. Os resultados mostraram que na razão H₂:CO₂ de 1 a reação de RWGS foi favorecida em relação a reação de formação do metanol. Porém, quando a razão foi alterada para 3 o resultado inverso foi constatado. Além disso, notou-se que o aumento da temperatura em todas as razões avaliadas apresentou comportamento semelhante, aumento da taxa de formação do metanol até um certo valor limite de temperatura (~ 275°C) e em seguida observa-se o seu declínio.

O efeito da variação da pressão no desempenho catalítico em diferentes temperaturas também foi investigado com ambos os catalisadores, Figuras 24 e 25 e Tabela 8. Neste ensaio, utilizou-se a razão H₂:CO₂ de 3 para os materiais produzidos a partir do NH₄ReO₄ e razão de 1 com os catalisadores provenientes do Re₂O₇. A escolha destas razões deu-se com base nos resultados anteriores para a seletividade de metanol e conversão de CO₂.

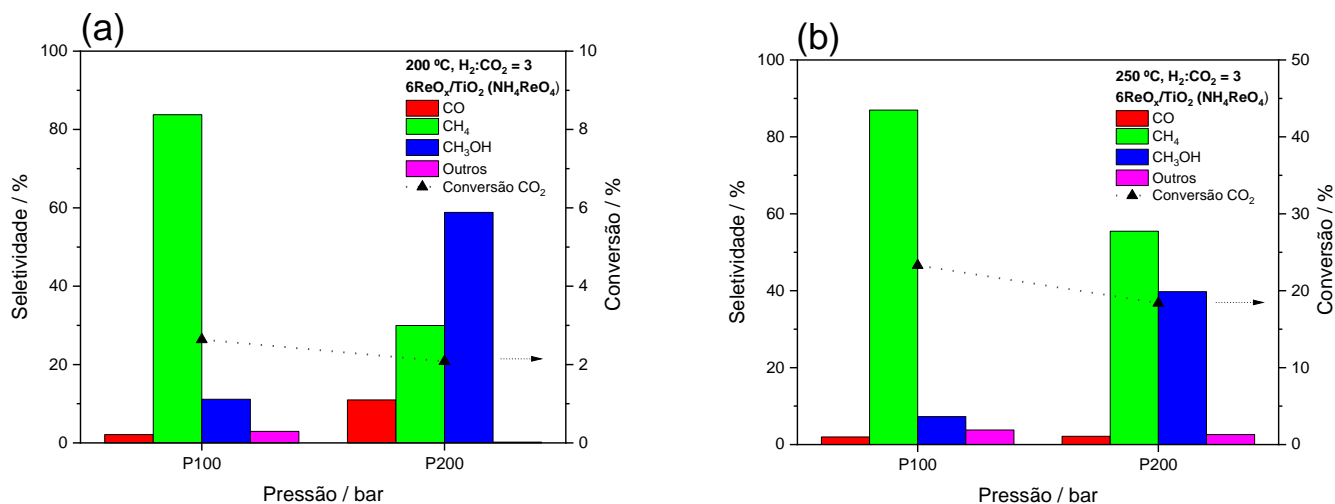


Figura 24 - Variação da pressão total da temperatura nos catalisadores 6ReO_x/TiO₂ (NH₄ReO₄).

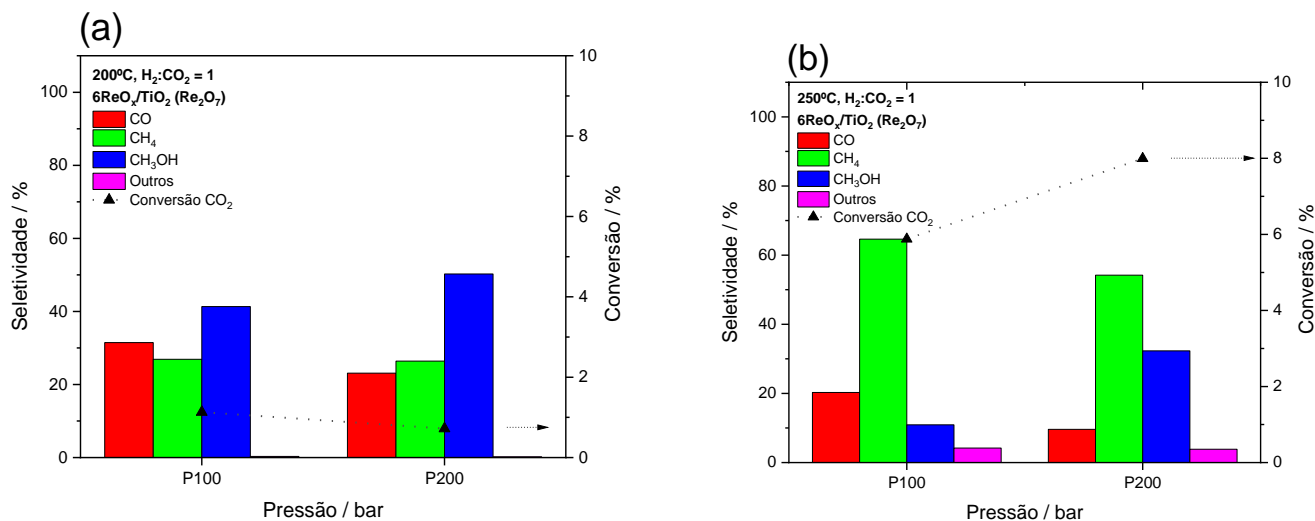


Figura 25 - Variação da pressão total e da temperatura nos catalisadores 6ReO_x/TiO₂ (Re₂O₇).

Precursor	wt. Re / %	Condições de reação			Conversão / %		Seletividade / %		
		H ₂ :CO ₂	P / bar	T / °C	CO ₂	CO	CH ₄	CH ₃ OH	Outros*
NH ₄ ReO ₄	5,8%	3	100	200	2,6 ± 0,3	2,1 ± 0,6	83,8 ± 1,8	11,1 ± 2,2	2,9 ± 0,1
NH ₄ ReO ₄	5,8%	3	200	200	2,1 ± 0,2	11,0 ± 0,3	30,0 ± 2,7	58,8 ± 2,5	0,2 ± 0,0
NH ₄ ReO ₄	5,8%	3	100	250	23,3 ± 1,3	2,0 ± 0,6	87,0 ± 1,5	7,3 ± 1,3	3,8 ± 0,8
NH ₄ ReO ₄	5,8%	3	200	250	18,4 ± 0,9	2,2 ± 0,2	55,5 ± 3,3	39,8 ± 3,8	2,6 ± 0,2
Re ₂ O ₇	6,1%	1	100	200	1,1 ± 0,1	31,5 ± 1,2	26,9 ± 0,6	41,3 ± 0,8	0,3 ± 0,0
Re ₂ O ₇	6,1%	1	200	200	0,7 ± 0,0	23,1 ± 0,6	26,4 ± 3,8	50,3 ± 4,4	0,2 ± 0,0
Re ₂ O ₇	6,1%	1	100	250	5,8 ± 0,3	19,6 ± 1,8	65,3 ± 3,0	10,8 ± 1,7	4,3 ± 0,4
Re ₂ O ₇	6,1%	1	200	250	7,7 ± 0,5	9,8 ± 0,4	55,9 ± 3,1	30,4 ± 3,5	3,2 ± 0,2

Condições adicionais: tempo de reação = 16 h, 13 mg de catalisador; Outros* = eteno, 2-propanol e etanol.

Tabela 8 – Desempenho catalítico médio em condições supercríticas sob diferentes pressões totais e temperatura.

Curiosamente, percebe-se que o aumento da pressão sob distintas temperaturas mostra um leve efeito negativo na conversão de CO₂ dos catalisadores baseados no perrenato de amônio. Este fenômeno pode estar relacionado à dependência da pressão parcial dos reagentes na lei de velocidade de reação dos produtos e/ou efeitos dos produtos de condensação^{138,224–228}. A título de exemplo, em um estudo envolvendo a hidrogenação de CO₂ a metanol a partir do catalisador comercial Cu/ZnO/Al₂O₃ sob alta pressão e condição estequiométrica (H₂: CO₂ = 3) Gaikwad *et*

al. (2016)²²⁹ investigaram o efeito da pressão e da temperatura na conversão de CO₂ e seletividade para a produção de metanol. O estudo foi conduzido em regime contínuo e foram testadas cinco condições de pressão total distintas (50, 100, 200, 360, 480 bar). Os resultados indicaram uma forte interação entre cinética, termodinâmica e comportamento de fase no desempenho da reação com o catalisador estudado. Percebeu-se com base nos dados experimentais que, sob condições de alta pressão e acima de uma temperatura limite (260 – 280 °C), a reação química superou o controle cinético e passou a ser controlada pela termodinâmica. Como consequência, a conversão de CO₂ foi afetada negativamente a partir da pressão total superior a 300 bar. Isto ocorreu, segundo os pesquisadores, devido à formação de uma fase densa propiciada pela alta pressão do meio reacional, promovendo a condensação do produto e limitando por transferência de massa interna a taxa de reação global.

No que se refere ao desempenho em termos de seletividade, o acréscimo da pressão independentemente da temperatura favorece a formação de CH₃OH. Isto ocorre devido a fatores termodinâmicos, que desloca o sentido da Reação 12 em direção aos produtos, como consequência uma maior quantidade de metanol é formada.

No catalisador 6ReO_x/TiO₂ (NH₄ReO₄) a 200 °C e 200 bar, a seletividade para o metanol foi acima de 60 % com conversão do reagente de ~ 2 %, que se mantém baixa por razões cinéticas. Quando a temperatura foi alterada para 250 °C, a conversão atingiu valor próximo a 18% e seletividade superior a 40 % para o metanol. Por outro lado, nos catalisadores 6ReO_x/TiO₂ (Re₂O₇), a conversão do CO₂ aparenta ser pouco afetada com o aumento da pressão total a 200 °C. Entretanto, seu acréscimo para 250 °C apresentou efeito positivo na conversão do reagente, divergindo do resultado anterior a 250 °C/200 bar para o catalisador baseado em NH₄ReO₄. As possíveis causas para esta diferença poderiam ser atribuídas à diferença da razão H₂:CO₂ e/ou a mudança da dependência da pressão dos reagentes na lei de velocidade da reação com este catalisador, bem como as suas distintas propriedades físico-químicas.

No ensaio com os catalisadores ReO_x/TiO₂ (Re₂O₇), obteve-se seletividade para o metanol acima de 40 % a 200 °C nas duas pressões analisadas. Contudo, quando a reação foi executada a 250 °C houve a redução da seletividade para este produto e acréscimo na formação de CH₄. Diferentemente dos resultados anteriores, este catalisador nas diferentes condições testadas na

Figura 25, exibiu grande formação de CO. Este resultado corrobora para a hipótese de que os catalisadores podem apresentar distintos mecanismos de reação para a formação de metanol.

A variação da pressão e temperatura também foi investigado por Gothe *et al.* (2020)⁷⁸ com o catalisador $\text{ReO}_x/\text{TiO}_2$ (6 wt.%) na razão $\text{H}_2:\text{CO}_2 = 4$ em regime contínuo. Os resultados indicaram que, nas condições utilizadas, o aumento da temperatura promove uma maior conversão de CO_2 , porém a seletividade do metanol diminui e a produção de metano aumenta na temperatura de 250 °C. Altas seletividades para o metanol (> 90%) foram obtidas nas temperaturas de 150 °C. Em relação à variação da pressão total, investigou-se o desempenho catalítico a 40, 80 e 100 bar a 250 °C. Neste conjunto de experimentos, a conversão de CO_2 mostrou ser pouco afetada com a variação da pressão. Entretanto, a seletividade em relação ao metanol é impulsionada frente a formação de CH_4 com o acréscimo da pressão. Com base neste estudo, $\text{ReO}_x/\text{TiO}_2$ mostrou ser seletivo a metanol a 100 bar, 200 °C e razão $\text{H}_2:\text{CO}_2 = 4$, sob regime contínuo. Grande parte dos padrões das variáveis temperatura e pressão obtidos no trabalho de Gothe *et al.* (2020)⁷⁸ são coerentes com os resultados alcançados nesta dissertação. Como os testes catalíticos realizados neste trabalho deu-se em um reator batelada, os valores numéricos podem divergir com os resultados obtidos em reatores de leito fixo (ou outros modelos) devido às características e modos de operação de cada reator, tópico que não será discutido aqui visto que envolve múltiplos conceitos de engenharia de reatores químicos^{70,230,231}, não sendo um objetivo desta dissertação.

Os efeitos da temperatura, pressão e razão $\text{H}_2:\text{CO}_2$ na síntese do metanol via hidrogenação de CO_2 também vem sendo investigados a partir de análises termodinâmicas empregado softwares de simulação de processos^{138,232–234}. Por exemplo, Stangeland *et al.* (2018)¹³⁸ investigaram como mudanças nas variáveis temperatura, pressão e razão $\text{H}_2:\text{CO}_2$ podem afetar a conversão de CO_2 e a seletividade de CH_3OH pela rota de hidrogenação direta de CO_2 a metanol, bem como condições termodinâmicas para o favorecimento da RGWS. Os resultados revelaram que o acréscimo da pressão total pode reduzir a conversão de CO_2 e a seletividade do metanol. Este decaimento tende a se deslocar para altas temperaturas com o aumento da pressão em razão da cinética e termodinâmica da reação conjuntamente. A razão $\text{H}_2:\text{CO}_2$ também pode ter efeito na conversão e seletividade. Nas diferentes pressões e razões acima de 2 os resultados indicaram uma redução da conversão de CO_2 acompanhado pela queda da seletividade do metanol. A

conversão apresentou maior queda à alta pressão e razões entre 2 e 5, que poderia estar atrelada a produtos de condensação, tais como metanol e H₂O. Contudo, a seletividade nas distintas pressões tende para valores próximos em razões H₂:CO₂ acima de 2. Com o estudo concluíram-se que as condições ideais para obter alta seletividade de metanol devem ser alta pressão, baixa temperatura e alta razão H₂:CO₂, condição estequiométrica ou superior, além de sugerir que estes três parâmetros em discussão podem ser interdependentes.

Como deseja-se produzir metanol, é ideal que a seletividade para o CH₄ e o CO seja a mínima possível nos dois grupos de catalisadores. Para reduzir a formação destes produtos indesejáveis, é fundamental compreender como estes compostos se formam na superfície dos catalisadores. Caso a reação química seja direcionada para a formação do CH₄ a sua produção em metanol é inviabilizada neste sistema, requerendo para isto um sistema adicional para a promoção da reação de oxidação do CH₄²³⁵. Assim sendo, é requerido que a sua produção seja a mínima possível. A produção de CO também deve ser evitada pelas mesmas razões citada anteriormente, contudo a sua conversão em metanol seria mais viável em relação ao reagente anterior, podendo ser feita através da modificação do catalisador para propiciar o andamento da reação de hidrogenação pelos dois mecanismos catalíticos para a formação de metanol, a rota do formato e do CO.

Estudos recentes com o ReO_x/TiO₂ sugerem a rota do formato como a responsável pela geração de metanol^{78,236}. Contudo, é importante ressaltar que as reais etapas mecanísticas envolvidas na formação dos diferentes produtos pelos catalisadores baseados em Re/ReO_x ainda é um desafio para os pesquisadores e não está totalmente elucidada, devido à complexidade do sistema, como por exemplo, às múltiplas valências que o Re pode manifestar. Nos catalisadores usados na hidrogenação do CO₂ a metanol, o CO também pode ser formado através da decomposição direta do ácido fórmico, intermediário da reação de formação do metanol^{181,237}. Por sua vez, CH₄ pode ser produzido pela hidrogenação direta do CO* ou pela dissociação de intermediários oxigenados da reação de hidrogenação de CO, como o formato^{201,236,238,239}. Na literatura tem-se discutido possíveis causas para a formação dos produtos da reação com as propriedades dos catalisadores, sem consenso até o momento. Entre elas são elencadas o tamanho de partícula, grau de dispersão, presença de espécies metálicas, força de adsorção de CO nos sítios ativos e condições de reações^{36,37,101,236-241}.

De acordo com os resultados das caracterizações, percebe-se algumas diferenças entre os catalisadores avaliados que poderiam explicar as diferenças obtidas nos testes catalíticos. Primeiramente, área superficial específica, com maior valor para o catalisador baseado em Re_2O_7 . Outro ponto a ressaltar, seria a grande diferença entre os estados de oxidação dos catalisadores, em especial a formação de Re metálico e de ReO_2 , além da diferença de redutibilidade. Segundo Phongprueksathat *et al.* (2023)²³⁶, Re metálico e espécies com cargas formais entre +1 e +2 na forma de átomos isolados ou clusters seria o responsável pela ativação do H_2 e, conseqüentemente, pela formação de metanol. Além disso, os pesquisadores sugerem que a geometria e tamanho da partícula tem uma forte relação com a favorecimento de diferentes etapas de reação, conseqüentemente resultando em distintos produtos. Neste grupo de catalisadores com 6 wt. % Re, o tamanho de partículas não apresentou grandes variações, ambos têm dimensões de ~ 1 nm. Com isso, os resultados sugerem que os maiores responsáveis pelas distintas propriedades catalíticas seriam os estados de oxidação e a capacidade de redutibilidade, neste grupo. Contudo, a determinação da contribuição individual de cada um destes fatores no desempenho catalítico ainda carece de ser elucidada.

5.2.2. Influência do teor de rênio

O efeito da variação do teor de Re no catalisador também foi um parâmetro investigado nos diferentes tipos de materiais obtidos neste estudo. Nesta análise, o desempenho catalítico foi avaliado em termos da taxa de conversão de CO_2 e do parâmetro *Space-Time Yield* (STY), para um dos reagentes e os produtos principais, respectivamente. Com isso, os valores obtidos refletem a produtividade por tempo de reação e quantidade mássica de elemento ativo e elimina pela normalização as contribuições relacionadas ao aumento de sítios ativos no desempenho catalítico e a manutenção da proporção constante de reagentes usado em cada teste. Sem a normalização, ter-se-iam mais sítios catalíticos para reagir com a mesma quantidade de reagente, resultando em um falso aumento do desempenho catalítico. Os resultados com os catalisadores à base de NH_4ReO_4 encontram-se na Figura 28 e na Tabela 10.

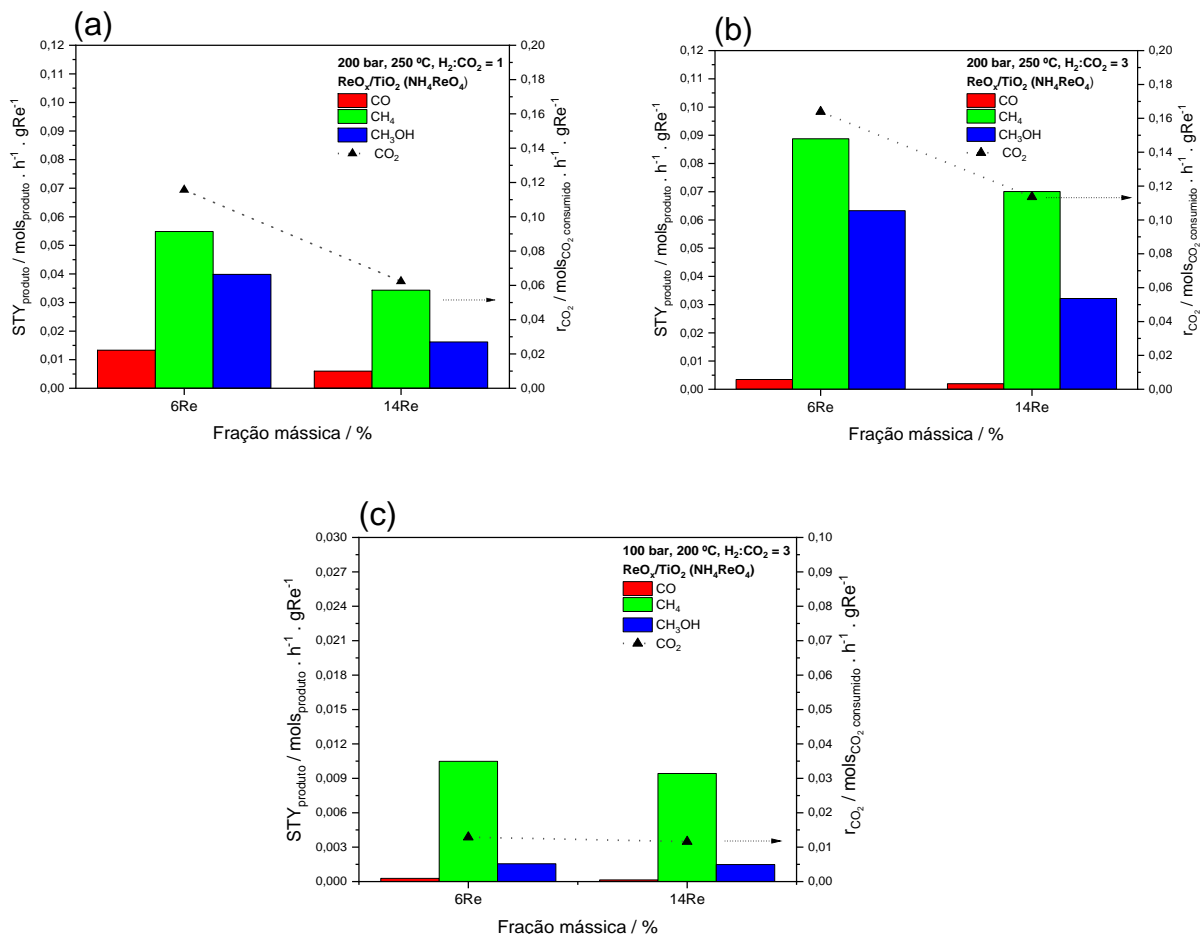


Figura 26 - Variação dos teores de Re nos catalisadores $\text{ReO}_x/\text{TiO}_2$ (NH_4ReO_4) em diferentes condições experimentais.

Composição wt.%	r_{CO_2} *	STY**		
		CO	CH ₄	CH ₃ OH
Condição 1: 200bar/ 250 °C/ H ₂ :CO ₂ = 1				
6Re	$1,2 \pm 0,2 \text{ E-}01$	$1,3 \pm 0,1 \text{ E-}02$	$5,5 \pm 0,9 \text{ E-}02$	$4,0 \pm 0,7 \text{ E-}02$
14Re	$6,2 \pm 0,3 \text{ E-}02$	$6,0 \pm 0,3 \text{ E-}03$	$3,4 \pm 0,2 \text{ E-}02$	$1,6 \pm 0,2 \text{ E-}02$
Condição 2: 200bar/ 250 °C/ H ₂ :CO ₂ = 3				
6Re	$1,6 \pm 0,1 \text{ E-}01$	$3,5 \pm 0,5 \text{ E-}03$	$8,9 \pm 0,9 \text{ E-}02$	$6,3 \pm 0,3 \text{ E-}02$
14Re	$1,1 \pm 0,0 \text{ E-}01$	$2,0 \pm 0,0 \text{ E-}03$	$7,0 \pm 0,7 \text{ E-}02$	$3,2 \pm 0,4 \text{ E-}02$
Condição 3: 100bar/ 200 °C/ H ₂ :CO ₂ = 3				
6Re	$1,3 \pm 0,1 \text{ E-}02$	$2,8 \pm 0,7 \text{ E-}04$	$1,1 \pm 0,1 \text{ E-}02$	$1,5 \pm 0,2 \text{ E-}03$
14Re	$1,2 \pm 0,1 \text{ E-}02$	$1,4 \pm 0,0 \text{ E-}04$	$9,4 \pm 0,5 \text{ E-}03$	$1,5 \pm 0,6 \text{ E-}03$

*mols CO₂ consumidos . h⁻¹ . gRe⁻¹; ** mols produto . h⁻¹ . gRe⁻¹; Condições adicionais: tempo de reação = 16 h, 13 mg de catalisador.

Tabela 9 – Resultados catalíticos em condições supercríticas dos catalisadores sintetizados com o precursor NH_4ReO_4 em termos de taxa de conversão do CO₂ e STY dos produtos principais.

Conforme ilustra a Figura 26, os dados experimentais mostraram redução na conversão do reagente e menor formação de produtos por sítio ativo com o aumento da composição de Re na superfície nas condições avaliadas em (a) e (b). Nestes dois casos, o aumento da razão $H_2:CO_2$ de 1 para 3 resultou no aumento da taxa de conversão de CO_2 e aumento da produção dos reagentes nas diferentes composições mássicas. A manutenção do padrão de redução da taxa de conversão e da formação de produto com o aumento da quantidade de elemento ativo se mantém, onde a formação de CH_4 é dominante frente a geração de CH_3OH e a produtividade em relação ao metanol por massa de elemento ativo foi maior nos catalisadores a baixa concentração de Re, 6 wt. % Re. No caso da condição (c), a taxa de conversão de CO_2 foi pouco afetada. Este resultado sugere que o efeito da redução na taxa r_{CO_2} é mais pronunciado a alta temperatura. Em relação à geração dos produtos, esta manteve-se praticamente constante.

Os catalisadores ReO_x/TiO_2 (Re_2O_7) também foram avaliados com a mudança do teor de Re, ver Figura 27 e Tabela 10. Assim como nos testes com os catalisadores baseados em NH_4ReO_4 , a taxa de conversão de CO_2 e a STY reduz na maioria dos casos com o aumento da fração mássica. Neste conjunto de amostras, o padrão de conversão do reagente é semelhante ao outro grupo de catalisador. Com base na Figura 27, nota-se também que a 250 °C a redução da taxa de conversão do reagente e a STY é mais evidente a alta temperatura, semelhante ao caso da Figura 26 (a).

Diferentes dos materiais produzidos pelo perrenato de amônio, os catalisadores baseados em Re_2O_7 exibem um padrão da STY distinto, tanto em alta quanto em baixa pressão a 200 °C. Percebe-se também que devido à baixa temperatura a sua conversão e geração de produto é bem inferior aos valores obtidos a 250°C, resultado que era esperado. Curiosamente, os testes catalíticos da Figura 29 (c) indicam uma grande produção de CO ao invés de CH_4 em baixas frações mássicas de Re. A causa para este fenômeno ainda é desconhecida, porém o favorecimento da reação de redução de CO_2 via RWGS para estes materiais, nesta condição, não deve ser negligenciada ¹⁸³.

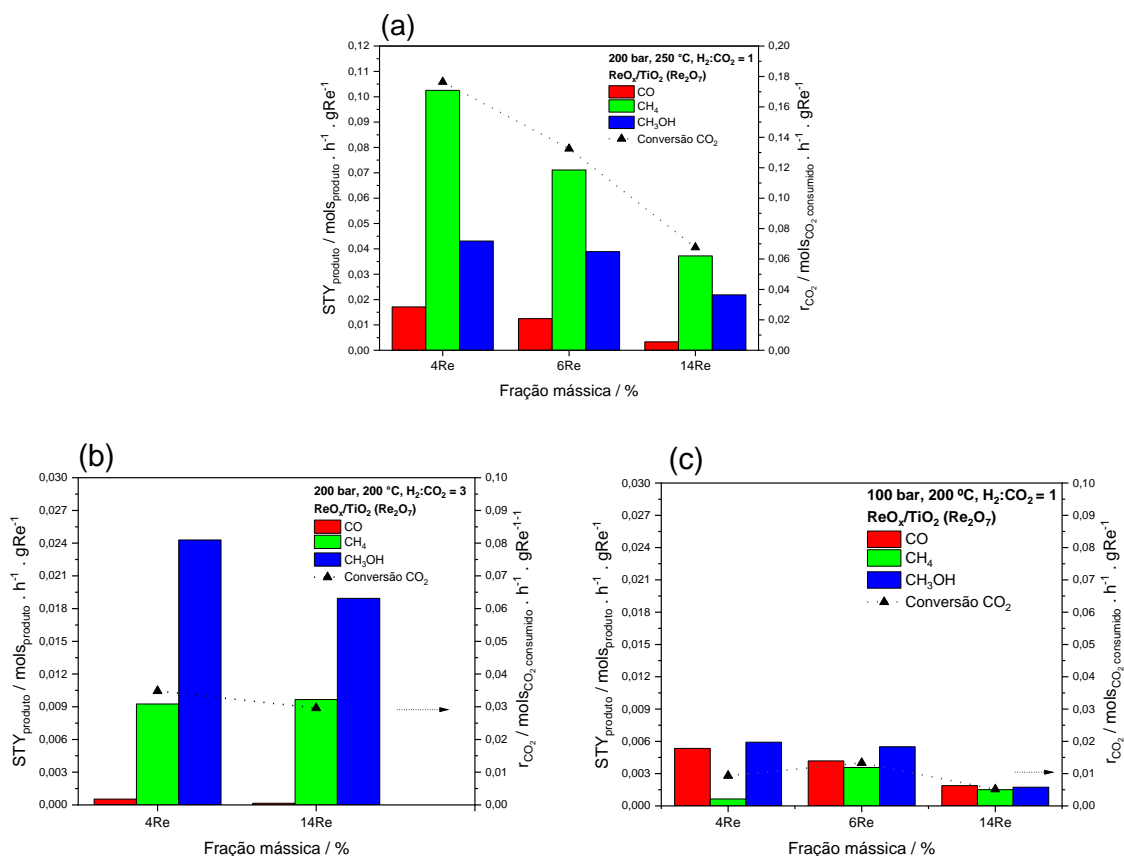


Figura 27 – Variação dos teores de Re nos catalisadores $\text{ReO}_x/\text{TiO}_2$ (Re_2O_7) em diferentes condições experimentais.

Composição wt. %	r_{CO_2} *	STY**		
		CO	CH ₄	CH ₃ OH
Condição 1: 200bar/ 250 °C/ H₂:CO₂ = 1				
4Re	$1,8 \pm 0,0 \text{ E-01}$	$1,7 \pm 0,2 \text{ E-02}$	$1,0 \pm 0,1 \text{ E-01}$	$4,3 \pm 0,6 \text{ E-02}$
6Re	$1,3 \pm 0,1 \text{ E-01}$	$1,2 \pm 0,0 \text{ E-02}$	$7,1 \pm 0,3 \text{ E-02}$	$3,9 \pm 0,6 \text{ E-02}$
14Re	$6,8 \pm 1,4 \text{ E-02}$	$3,3 \pm 0,4 \text{ E-03}$	$3,7 \pm 0,1 \text{ E-02}$	$2,2 \pm 1,4 \text{ E-02}$
Condição 2: 200bar/ 200 °C/ H₂:CO₂ = 3				
4Re	$3,5 \pm 0,7 \text{ E-02}$	$5,3 \pm 1,6 \text{ E-04}$	$9,3 \pm 3,4 \text{ E-03}$	$2,4 \pm 0,3 \text{ E-02}$
14Re	$3,0 \pm 0,1 \text{ E-02}$	$1,5 \pm 0,1 \text{ E-04}$	$9,7 \pm 0,4 \text{ E-03}$	$1,9 \pm 0,1 \text{ E-02}$
Condição 3: 100bar/ 200 °C/ H₂:CO₂ = 1				
4Re	$1,2 \pm 0,3 \text{ E-03}$	$5,3 \pm 0,8 \text{ E-03}$	$6,4 \pm 1,7 \text{ E-04}$	$5,9 \pm 2,1 \text{ E-03}$
6Re	$1,3 \pm 0,1 \text{ E-02}$	$4,2 \pm 0,1 \text{ E-03}$	$3,6 \pm 0,3 \text{ E-03}$	$5,5 \pm 0,4 \text{ E-03}$
14Re	$5,2 \pm 0,5 \text{ E-03}$	$1,9 \pm 0,4 \text{ E-03}$	$1,5 \pm 0,4 \text{ E-03}$	$1,7 \pm 0,3 \text{ E-03}$

*mols CO₂ consumidos . h⁻¹ . gRe⁻¹; ** mols produto . h⁻¹ . gRe⁻¹; Condições adicionais: tempo de reação = 16 h, 13 mg de catalisador.

Tabela 10 – Resultados catalíticos em condições supercríticas dos catalisadores sintetizados com o precursor Re_2O_7 em termos de taxa de conversão do CO₂ e STY dos produtos principais.

A comparação entre os dois tipos de catalisadores revela informações interessantes para a o entendimento do seu desempenho catalítico. Primeiramente, os materiais sintetizados através do Re_2O_7 mostraram uma maior relação $\text{CH}_3\text{OH}:\text{CH}_4$ frente ao sintetizado pelo precursor NH_4ReO_4 , especialmente contendo baixa composição mássica do elemento ativo, baixa temperatura e razão $\text{H}_2:\text{CO}_3 = 3$, independentemente da pressão total, ver Figura 27 (b) e (c). Em termos de desempenho por massa de elemento ativo, constata-se que uma maior conversão de CO_2 e formação de produtos são obtidos a alta temperatura, pressão e razão $\text{H}_2:\text{CO}_2$, provavelmente devido a maiores contribuições cinéticas e termodinâmicas.

Nos testes a 250 °C a 200 bar, independentemente da razão $\text{H}_2:\text{CO}_2$, os catalisadores baseados em NH_4ReO_4 apresentaram valores de razão $\text{CH}_3\text{OH}:\text{CH}_4$ mais próximo a 1 com o catalisador $6\text{ReO}_x/\text{TiO}_2$. Nos outros casos, esta razão ficou próxima a 2. Este fato sugere a existência de uma competição entre estas duas espécies, cuja quantidade de cada produto é determinada pelas condições de reação, além de indicar que a produção de metanol pode ser melhorada através do uso de alta temperatura e pressão (≥ 200 bar).

A diferença nas propriedades físico-químicas dos catalisadores, conforme pode ser visto na seção 5.1, tem grande potencial de ser também uma das variáveis responsáveis pelas diferenças nos desempenhos catalíticos apresentados nesta subseção. Entre os dois tipos de $\text{ReO}_x/\text{TiO}_2$ existem variações consideráveis no tamanho de partícula, área superficial, padrão de redutibilidade, e composição de superfície, especialmente a presença de Re metálico, bem como diferentes forças de ligação e disponibilidade de $\text{Re} = \text{O}$ terminais.

Conforme os resultados das caracterizações, percebe-se o aumento do tamanho das partículas do elemento ativo e a redução da área superficial do catalisador com o aumento da concentração de Re na superfície, em ambos os grupos. Com isso, o incremento de Re acarreta a formação de *nanoclusters* com dimensões próximas a nanopartículas, conseqüentemente reduzindo a disponibilidade de elemento ativo na superfície. De acordo com a literatura^{183,236}, o aumento do tamanho da partícula pode favorecer a formação de CH_4 . Contudo, os dados experimentais deste trabalho indicam que a variação do tamanho da partícula não promoveu consideravelmente o incremento da produção de metano, apenas a redução dos parâmetros catalíticos. Logo, outras características devem ser as responsáveis pelos distintos desempenhos catalíticos apresentados.

Acredita-se que estes aspectos tenham relação com a diversidade de estados de oxidação presente nos materiais, especialmente em relação à quantidade de Re (0) e Re (IV) disponível na superfície. Os resultados mostraram que maiores quantidades de metanol foram produzidas nos catalisadores contendo menores teores de Re (0) e maiores teores de Re (IV). A formação de CO também pode estar relacionado a diferença nos estados de oxidação, sendo mais presente nos catalisadores com estados de oxidação menos reduzidos. Diante disso, pode-se supor que o mecanismo de ativação dos reagentes ou dos intermediários na formação de metanol, em ambos os catalisadores analisados, têm grande potencial de serem diferentes e carecem de serem melhor investigados. Outra característica importante a se destacar, seria a alta sensibilidade dos catalisadores frente às mudanças nas condições de reação, que combinadas com mudanças nas propriedades dos materiais formam um sistema altamente complexo, que requer mais estudos para a sua compreensão integral.

Interessantemente, Yang *et al.* (2023)¹⁸³ demonstraram empregando o $\text{ReO}_x/\text{TiO}_2$ em diferentes frações mássicas uma relação entre o efeito do tamanho de partículas do elemento ativo e o mecanismo de reação de CO_2 a CO e CH_4 , bem como com a natureza e a disponibilidade de sítio ativo, combinando técnicas espectroscópicas *in-situ*, testes cinéticos e a metodologia DFT. No trabalho, os testes de reação foram conduzidos a 340 °C, 5 bar e $\text{H}_2 : \text{CO}_2 = 3$ em um reator de leito fixo e não foi detectado a presença de metanol nestas condições. Os pesquisadores constataram que quando o tamanho das partículas assume dimensões de *single atom* (~ 1 nm ou menor) a RGWS assume o controle da hidrogenação de CO_2 . Quando as partículas assumiram valores acima de 1 nm, a reação de metanação tornou-se a dominante. Além disso, o TOF (frequência de turnover = taxa de reação/nº de sítios ativos totais) diminuiu com o aumento do tamanho das partículas. Os autores sugerem que o melhoramento da performance do catalisador com os elementos em dimensões atômicas tenha relação com a formação de sítios ativos adicionais pela junção de oxidânios presente na superfície com as partículas do elemento ativo em dimensões atômicas, conforme também indicado por Li *et al.* (2018)²⁴². Outro fenômeno que pode ter contribuído para uma maior produção de CO nos catalisadores contendo espécies atômicas dispersas seria uma maior influência de perturbações eletrônicas, especialmente maior presença de efeitos quânticos.

Outros estudos também constataram uma provável dependência do tamanho da partícula com o desempenho catalítico direcionando a seletividade para a formação de metanol. Por exemplo, Shen *et al.* (2022)³⁷ e Tang *et al.* (2023)¹⁸¹ notaram que o aumento da concentração de Re favorece a seletividade para a formação de metano em catalisadores $\text{ReO}_x/\text{In}_2\text{O}_3$. Em ambos os estudos, a melhor produção de metanol foi obtida em frações de Re de 1% ou menores. Os desempenhos catalíticos em relação a quantidade de sítios ativos, ou massa, não foram quantificados.

Apesar de todos esses estudos apresentarem informações relevantes, muitas questões ainda permanecem em aberto. Fatores como a mudança da área superficial, estados de oxidação e propriedades eletrônicas não foram investigados em profundidade. Estes dois últimos são bastante relevantes, principalmente quando se tem um sítio ativo multivalente ao invés de um único sítio metálico. É sabido que as propriedades eletrônicas mudam com a variação das dimensões e morfologia dos sólidos e que sítios ativos em catalisadores nanoestruturados têm a contribuição conjunta dos efeitos geométricos e eletrônicos^{161,243,244}.

Até o presente momento, somente os efeitos geométricos têm sido o objeto de investigação dominante, sendo ainda escassa a compreensão dos efeitos eletrônicos e sua relevância no desempenho catalítico desses materiais em relação à reação em estudo. Essa lacuna é atribuível à complexidade do sistema, que engloba catalisadores multivalentes, reações múltiplas e à influência de múltiplas variáveis operacionais no desempenho catalítico, somando-se à falta de conhecimento acerca do mecanismo real da reação e do papel de cada Re (n) no processo de síntese, podendo estes atuar como sítios de ativação do CO_2 e/ou do H_2 , sítios para espécies intermediárias ou meros espectadores. Adicionalmente, a cinética desses catalisadores e seus parâmetros experimentais têm sido tópicos pouco explorados na atualidade.

Por fim, para o preenchimento destas lacunas, torna-se imprescindível a realização de mais estudos teóricos, cinéticos em reatores diferenciais (ou integrais) e a condução de caracterizações *in-situ/operando*. Somente através desses esforços pode-se obter evidências mais robustas para estabelecer relações do tipo causa/efeito entre as propriedades dos catalisadores e seu desempenho catalítico.

6. CONCLUSÃO

Diante do exposto, conclui-se que os catalisadores desenvolvidos apresentaram diferenças notáveis em termos de composições de superfície, áreas superficiais, disponibilidade de Re=O terminais e padrões de redutibilidade com a mudança do precursor e da variação do teor mássico de Re, conseqüentemente, modificando o desempenho catalítico na hidrogenação de CO₂. Essas modificações nas propriedades dos catalisadores sugerem uma distinção na dinâmica subjacente à formação de nanoclusters na superfície do TiO₂, que ainda carece uma melhor investigação.

Os testes catalíticos destacaram diferenças expressivas em relação à conversão de CO₂ e seletividade para os produtos CO, CH₄ e CH₃OH entre os dois grupos de catalisadores, em várias condições reacionais. Essa variabilidade pode ser atribuída tanto às propriedades intrínsecas dos catalisadores quanto às condições experimentais das reações. Ambos os grupos demonstraram sensibilidade às mudanças nas variáveis de temperatura, pressão e razão H₂:CO₂. No entanto, a maneira como os catalisadores responderam a mudanças nestas variáveis mostrou-se bastante heterogênea, como indicado nos testes realizados com os catalisadores 6ReO_x/TiO₂. Ademais, o aumento da concentração de Re em ambos os catalisadores resultou em uma diminuição na eficiência catalítica, possivelmente devido à redução na quantidade total de sítios ativos acessíveis.

Por fim, constatou-se que as melhores condições para a produção de metanol a partir dos catalisadores também varia com o tipo de precursor. Nos catalisadores baseados em NH₄ReO₄ mais metanol é sintetizado em alta pressão (200 bar) e razão H₂:CO₂ estequiométrica, independentemente da temperatura. Por outro lado, os catalisadores à base de Re₂O₇ mostraram-se mais seletivos a produção de metanol a 200 °C e razões H₂:CO₂ entre 1 e 3, independentemente da pressão total. Logo, a seleção do precursor deve ser considerada uma variável importante para a modulação do desempenho catalítico do ReO_x/TiO₂ na hidrogenação de CO₂ à metanol, juntamente com a otimização das condições reacionais.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Diante da enorme complexidade inerente aos catalisadores heterogêneos, este estudo necessita de outras contribuições para o seu aperfeiçoamento com a intenção de esclarecer grande parte dos fenômenos físico-químicos atrelados ao seu desempenho catalítico, bem como impulsionar o processo de industrialização dos materiais estudados.

O aprimoramento do conhecimento acerca dos catalisadores e das reações em questão requer a abordagem cuidadosa de algumas lacunas ainda presentes neste estudo. Para preencher essas lacunas de maneira eficaz, é imperativo direcionar atenção e esforço significativos para os seguintes aspectos: 1) Realizar caracterizações *in-situ* e *operando*, visando obter informações detalhadas sobre as propriedades dos catalisadores em condições dinâmicas; 2) Efetuar caracterizações dos materiais após as reações químicas, proporcionando *insights* valiosos sobre as transformações ocorridas; 3) Conduzir um estudo morfológico em escala atômica das partículas de ReO_x , com o intuito de determinar suas geometrias, facetas e energia potencial de superfície; 4) Empreender uma investigação cinética abrangente, buscando desvendar o verdadeiro mecanismo das reações, a natureza molecular envolvida, a lei de velocidade governante, a ordem das reações e as energias de ativação associadas; e 5) Realizar experimentos de reações em fluxo contínuo utilizando reatores de leito fixo, aplicando os catalisadores à base de NH_4ReO_4 para obter informações em um contexto mais dinâmico e realista.

Abordar esses tópicos de maneira sistemática e completa permitirá um avanço substancial na compreensão dos catalisadores e das reações envolvidas, preenchendo as lacunas existentes e contribuindo para o progresso da pesquisa nesse campo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. PNUMA, Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente. **Relatório Anual 2021**. Nairóbi, Quênia. Disponível em: <https://www.unep.org/pt-br/resources/relatorio-anual-2021> . Acesso em: 10 jul. 2023.
2. IPCC, Intergovernmental Panel on Climate Change. **IPCC Sixth Assessment Report: Mitigation of Climate Change**. Disponível em: <https://www.ipcc.ch/report/ar6/wg3/> . Acesso em: 10 jul. 2023.
3. Gothe, M. L. Valorização de CO₂ supercrítico em metanol por catalisadores de rênio. Tese de Doutorado (Universidade de São Paulo, 2021).
4. Greenwood, N. N. & Earnshaw, A. *Chemistry of the Elements*, 2nd Edition (Elsevier, 1997).
5. Dobrzańska-Danikiewicz, A. D. & Wolany, W. A rhenium review – from discovery to novel applications. *Archives of Materials Science and Engineering* **82**, 70–78 (2016).
6. Georg Nadler, H. Rhenium and Rhenium Compounds. In *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6th Edition* (Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2003).
7. Karan, H. I. *et al.* Catalytic Activity of Platinum Monolayer on Iridium and Rhenium Alloy Nanoparticles for the Oxygen Reduction Reaction. *ACS Catal* **2**, 817–824 (2012).
8. Eliaz, N. & Gileadi, E. Induced Codeposition of Alloys of Tungsten, Molybdenum and Rhenium with Transition Metals. In *Modern Aspects of Electrochemistry* 191–301, 1st Edition (Springer International Publishing, 2008).
9. Tong, Y., Bai, S., Zhang, H. & Ye, Y. Rhenium coating prepared on carbon substrate by chemical vapor deposition. *Appl Surf Sci* **261**, 390–395 (2012).
10. Kuninobu, Y. & Takai, K. Organic Reactions Catalyzed by Rhenium Carbonyl Complexes. *Chem Rev* **111**, 1938–1953 (2011).
11. Olding, A., Tang, M., Ho, C. C., Fuller, R. O. & Bissember, A. C. Rhenium-catalysed reactions in chemical synthesis: selected case studies. *Dalton Transactions* **51**, 3004–3018 (2022).
12. Gothe, M. L. *et al.* Rhenium – A Tuneable Player in Tailored Hydrogenation Catalysis. *Eur J Inorg Chem* **2021**, 4043–4065 (2021).

13. The Materials Project. Materials Explorer. Disponível em: <https://materialsproject.org/> (2022). Acesso em: 10 jul. 2023.
14. Kemmitt, R. D. W. & Peacock, R. D. *The Chemistry of Manganese, Technetium and Rhenium*. 1st Edition (Pergamon Press, 1975).
15. Hardcastle, F. D., Wachs, I. E., Horsley, J. A. & Via, G. H. The structure of surface rhenium oxide on alumina from laser raman spectroscopy and x-ray absorption near-edge spectroscopy. *Journal of Molecular Catalysis* **46**, 15–36 (1988).
16. Krebs, B., Mueller, A. & Beyer, H. H. Crystal structure of rhenium(VII) oxide. *Inorg Chem* **8**, 436–443 (1969).
17. GESTIS Substance Database. Ammonium perhenate. Disponível em: <https://gestis-database.dguv.de/data?name=126855>. Acesso em: 10 jul. 2023.
18. Andriopoulou, C., Anastasiou, I. & Boghosian, S. Di-oxo and tri-oxo Re(VII)-oxosulfato complexes in the $\text{Re}_2\text{O}_7\text{-K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ molten system. Molecular structure, vibrational properties and temperature-dependent interconversion. *Vib Spectrosc* **100**, 14–21 (2019).
19. McDonald, F. E., Towne, T. B. & Schultz, C. C. Metal-oxo induced syn-oxidative polycyclizations of hydroxypolyenes: Biomimetic synthesis of polycyclic ether natural products. *Pure and Applied Chemistry* **70**, 355–358 (1998).
20. Bai, M., Liu, Z., Zhou, L., Liu, Z. & Zhang, C. Preparation of ultrafine rhenium powders by CVD hydrogen reduction of volatile rhenium oxides. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* **23**, 538–542 (2013).
21. Tang, J. *et al.* Reaction Mechanism and Process Control of Hydrogen Reduction of Ammonium Perrhenate. *Metals (Basel)* **10**, 640 (2020).
22. Colton, R. Some complex anions containing rhenium. *Aust J Chem* **18**, 435 (1965).
23. Purans, J., Kuzmin, A., Cazzanelli, E. & Mariotto, G. Disorder-induced Raman scattering in rhenium trioxide (ReO_3). *Journal of Physics: Condensed Matter* **19**, 226206 (2007).
24. Lacheen, H. S., Cordeiro, P. J. & Iglesia, E. Structure and Catalytic Function of Re-Oxo Species Grafted onto H-MFI Zeolite by Sublimation of Re_2O_7 . *J Am Chem Soc* **128**, 15082–15083 (2006).
25. Otsuka, T. *et al.* Effects of rhenium contents on oxidation behaviors of tungsten-rhenium alloys in the oxygen gas atmosphere at 873 K. *Nuclear Materials and Energy* **25**, 100791 (2020).

26. Arnoldy, P. Temperature-Programmed Reduction of Al_2O_3 , SiO_2 , and carbon-supported Re_2O_7 catalysts. *J Catal* **93**, 231–245 (1985).
27. Shcheglov, P. A. & Drobot, D. V. Heterogeneous equilibria in the rhenium-oxygen system. *Russian Journal of Physical Chemistry* **80**, 1819–1825 (2006).
28. Wang, C., Wang, X. & Liu, W. The synthesis strategies and photocatalytic performances of TiO_2/MOFs composites: A state-of-the-art review. *Chemical Engineering Journal* **391**, 123601 (2020).
29. Jia, J. *et al.* Heterogeneous catalytic hydrogenation of CO_2 by metal oxides: defect engineering – perfecting imperfection. *Chem Soc Rev* **46**, 4631–4644 (2017).
30. The Editors of Encyclopaedia Britannica. Rhenium: chemical element. *Encyclopaedia Britannica* (2023). Disponível em: <https://www.britannica.com/science/rhenium>. Acesso em: 10 jul. 2023.
31. Secordel, X. *et al.* TiO_2 -supported rhenium oxide catalysts for methanol oxidation: Effect of support texture on the structure and reactivity evidenced by an operando Raman study. *Catal Today* **155**, 177–183 (2010).
32. Vorakitkanvasin, S., Ayudhya, S. K. N., Suriye, K., Praserttham, P. & Panpranot, J. Enhanced metathesis activity of low loading $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts for propylene production by using aluminum nitrate as Al_2O_3 precursor. *Appl Catal A Gen* **517**, 39–46 (2016).
33. Andriopoulou, C. & Boghosian, S. Heterogeneity of deposited phases in supported transition metal oxide catalysts: reversible temperature-dependent evolution of molecular structures and configurations. *Physical Chemistry Chemical Physics* **20**, 1742–1751 (2018).
34. Jeong, Y. *et al.* Investigation of the activity and selectivity of supported rhenium catalysts for the hydrodeoxygenation of 2-methoxyphenol. *Catal Today* **375**, 164–173 (2021).
35. Mitra, B., Gao, X., Wachs, I. E., Hirt, A. M. & Deo, G. Characterization of supported rhenium oxide catalysts: effect of loading, support and additives. *Physical Chemistry Chemical Physics* **3**, 1144–1152 (2001).
36. Ting, K. W., Toyao, T., Siddiki, S. M. A. H. & Shimizu, K. Low-Temperature Hydrogenation of CO_2 to Methanol over Heterogeneous TiO_2 -Supported Re Catalysts. *ACS Catal* **9**, 3685–3693 (2019).

37. Shen, C. *et al.* CO₂ Hydrogenation to Methanol on Indium Oxide-Supported Rhenium Catalysts: The Effects of Size. *ACS Catal* **12**, 12658–12669 (2022).
38. Vikanova, K. V. *et al.* Rhenium-contained catalysts based on superacid ZrO₂ supports for CO₂ utilization. *Fuel* **351**, 128956 (2023).
39. Bassi, R. *et al.* Conversion of levulinic acid over rhenium oxide catalysts: Effect of metal content. *Appl Catal A Gen* **625**, 118328 (2021).
40. Qi, J. *et al.* Selective Methanol Carbonylation to Acetic Acid on Heterogeneous Atomically Dispersed ReO₄/SiO₂ Catalysts. *J Am Chem Soc* **142**, 14178–14189 (2020).
41. Yuan, Y. & Iwasawa, Y. Performance and Characterization of Supported Rhenium Oxide Catalysts for Selective Oxidation of Methanol to Methylal. *J Phys Chem B* **106**, 4441–4449 (2002).
42. Wu, L., Fu, C. & Huang, W. Surface chemistry of TiO₂ connecting thermal catalysis and photocatalysis. *Physical Chemistry Chemical Physics* **22**, 9875–9909 (2020).
43. Nakata, K. & Fujishima, A. TiO₂ photocatalysis: Design and applications. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* **13**, 169–189 (2012).
44. Jafari, S. *et al.* Biomedical Applications of TiO₂ Nanostructures: Recent Advances. *Int J Nanomedicine* **Volume 15**, 3447–3470 (2020).
45. Braun, J. H., Baidins, A. & Marganski, R. E. TiO₂ pigment technology: a review. *Prog Org Coat* **20**, 105–138 (1992).
46. Jovanović, B. Critical review of public health regulations of titanium dioxide, a human food additive. *Integr Environ Assess Manag* **11**, 10–20 (2015).
47. Dréno, B., Alexis, A., Chuberre, B. & Marinovich, M. Safety of titanium dioxide nanoparticles in cosmetics. *Journal of the European Academy of Dermatology and Venereology* **33**, 34–46 (2019).
48. Parrino, F., Pomilla, F. R., Camera-Roda, G., Loddo, V. & Palmisano, L. Properties of titanium dioxide. In *Titanium Dioxide (TiO₂) and Its Applications*, 13–66, 1st Edition (Elsevier, 2021).
49. Jones, T. & Egerton, T. A. Titanium Compounds, Inorganic. In *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 5th Edition (John Wiley & Sons, Inc., 2001).
50. Diebold, U. The surface science of titanium dioxide. *Surf Sci Rep* **48**, 53–229 (2003).

51. Middlemas, S., Fang, Z. Z. & Fan, P. A new method for production of titanium dioxide pigment. *Hydrometallurgy* **131–132**, 107–113 (2013).
52. Spanos, N., Georgiadou, I. & Lycourghiotis, A. Investigation of Rutile, Anatase, and Industrial Titania/Water Solution Interfaces using Potentiometric Titration and Microelectrophoresis. *J Colloid Interface Sci* **172**, 374–382 (1995).
53. Zazpe, R. *et al.* Atomic Layer Deposition Al₂O₃ Coatings Significantly Improve Thermal, Chemical, and Mechanical Stability of Anodic TiO₂ Nanotube Layers. *Langmuir* **33**, 3208–3216 (2017).
54. Li, J. *et al.* Effect of TiO₂ crystal structure on the catalytic performance of Co₃O₄/TiO₂ catalyst for low-temperature CO oxidation. *Catal. Sci. Technol.* **4**, 1268–1275 (2014).
55. Sangchay, W., Sikong, L. & Kooptarnond, K. Comparison of photocatalytic reaction of commercial P25 and synthetic TiO₂-AgCl nanoparticles. *Procedia Eng* **32**, 590–596 (2012).
56. Chen, F. *et al.* Effect of support (Degussa P25 TiO₂, anatase TiO₂, γ -Al₂O₃, and AlOOH) of Pt-based catalysts on the formaldehyde oxidation at room temperature. *Catal Commun* **99**, 39–42 (2017).
57. Krýsa, J., Keppert, M., Jirkovský, J., Štengl, V. & Šubrt, J. The effect of thermal treatment on the properties of TiO₂ photocatalyst. *Mater Chem Phys* **86**, 333–339 (2004).
58. Collado, L. *et al.* Unravelling charge dynamic effects in photocatalytic CO₂ reduction over TiO₂: Anatase vs P25. *Catal Today* **423**, 114279 (2023).
59. Hurum, D. C., Agrios, A. G., Gray, K. A., Rajh, T. & Thurnauer, M. C. Explaining the Enhanced Photocatalytic Activity of Degussa P25 Mixed-Phase TiO₂ Using EPR. *J Phys Chem B* **107**, 4545–4549 (2003).
60. Henrick, V.E. & COX, P. A. *The Surface Science of Metal Oxides*. (Cambridge University Press, 1996).
61. van Deelen, T. W., Hernández Mejía, C. & de Jong, K. P. Control of metal-support interactions in heterogeneous catalysts to enhance activity and selectivity. *Nat Catal* **2**, 955–970 (2019).
62. Pan, X., Yang, M.-Q., Fu, X., Zhang, N. & Xu, Y.-J. Defective TiO₂ with oxygen vacancies: synthesis, properties and photocatalytic applications. *Nanoscale* **5**, 3601 (2013).

63. Zhang, Z. & Yates, J. T. Defects on TiO₂—Key Pathways to Important Surface Processes. In *Defects at Oxide Surfaces*, 81–121, 1st Edition (Springer International Publishing, 2015).
64. Cheng, H. & Selloni, A. Surface and subsurface oxygen vacancies in anatase TiO₂ and differences with rutile. *Phys Rev B* **79**, 092101 (2009).
65. Schaub, R. *et al.* Oxygen-Mediated Diffusion of Oxygen Vacancies on the TiO₂ (110) Surface. *Science (1979)* **299**, 377–379 (2003).
66. Schaub, R. *et al.* Oxygen Vacancies as Active Sites for Water Dissociation on Rutile TiO₂ (110). *Phys Rev Lett* **87**, 266104 (2001).
67. Scheiber, P. *et al.* (Sub)Surface Mobility of Oxygen Vacancies at the TiO₂ Anatase (101) Surface. *Phys Rev Lett* **109**, 136103 (2012).
68. Morra, E., Giamello, E. & Chiesa, M. EPR approaches to heterogeneous catalysis. The chemistry of titanium in heterogeneous catalysts and photocatalysts. *Journal of Magnetic Resonance* **280**, 89–102 (2017).
69. Schmal, M. *Heterogeneous Catalysis and its Industrial Applications*. 1st Edition (Springer International Publishing, 2016).
70. Fogler, H. Scott. *Elements of Chemical Reaction Engineering*, 4th Edition (Prentice Hall, 2005).
71. Regazzoni, A. E. *et al.* Adsorption and Photooxidation of Salicylic Acid on Titanium Dioxide: A Surface Complexation Description. *Langmuir* **14**, 868–874 (1998).
72. Liu, C. *et al.* Structure–activity relationship of surface hydroxyl groups during NO₂ adsorption and transformation on TiO₂ nanoparticles. *Environ Sci Nano* **4**, 2388–2394 (2017).
73. Nanayakkara, C. E., Larish, W. A. & Grassian, V. H. Titanium Dioxide Nanoparticle Surface Reactivity with Atmospheric Gases, CO₂, SO₂, and NO₂: Roles of Surface Hydroxyl Groups and Adsorbed Water in the Formation and Stability of Adsorbed Products. *The Journal of Physical Chemistry C* **118**, 23011–23021 (2014).
74. Cheng, C. *et al.* Enhanced photocatalytic performance of TiO₂-ZnO hybrid nanostructures. *Sci Rep* **4**, 4181 (2015).
75. Zhou, J. *et al.* Interfacial compatibility critically controls Ru/TiO₂ metal-support interaction modes in CO₂ hydrogenation. *Nat Commun* **13**, 327 (2022).

76. Kattel, S., Yan, B., Chen, J. G. & Liu, P. CO₂ hydrogenation on Pt, Pt/SiO₂ and Pt/TiO₂: Importance of synergy between Pt and oxide support. *J Catal* **343**, 115–126 (2016).
77. Strayer, M. E. *et al.* Charge Transfer Stabilization of Late Transition Metal Oxide Nanoparticles on a Layered Niobate Support. *J Am Chem Soc* **137**, 16216–16224 (2015).
78. Gothe, M. L. *et al.* Selective CO₂ hydrogenation into methanol in a supercritical flow process. *Journal of CO₂ Utilization* **40**, 101195 (2020).
79. Zhang, Y. *et al.* Tuning reactivity of Fischer–Tropsch synthesis by regulating TiO_x overlayer over Ru/TiO₂ nanocatalysts. *Nat Commun* **11**, 3185 (2020).
80. Liu, C. *et al.* Hydrothermal Carbon-Coated TiO₂ as Support for Co-Based Catalyst in Fischer–Tropsch Synthesis. *ACS Catal* **8**, 1591–1600 (2018).
81. Zhang, Y. *et al.* Ru/TiO₂ Catalysts with Size-Dependent Metal/Support Interaction for Tunable Reactivity in Fischer–Tropsch Synthesis. *ACS Catal* **10**, 12967–12975 (2020).
82. Storsæter, S., Borg, Ø., Blekkan, E. A., Tøtdal, B. & Holmen, A. Fischer–Tropsch synthesis over Re-promoted Co supported on Al₂O₃, SiO₂ and TiO₂: Effect of water. *Catal Today* **100**, 343–347 (2005).
83. Shimizu, K.-I. *et al.* Selective oxidation of liquid hydrocarbons over photoirradiated TiO₂ pillared clays. *Appl Catal A Gen* **225**, 185–191 (2002).
84. Qamar, M., Elsayed, R. B., Alhooshani, K. R., Ahmed, M. I. & Bahnemann, D. W. Highly Efficient and Selective Oxidation of Aromatic Alcohols Photocatalyzed by Nanoporous Hierarchical Pt/Bi₂WO₆ in Organic Solvent-Free Environment. *ACS Appl Mater Interfaces* **7**, 1257–1269 (2015).
85. Lang, X., Ma, W., Chen, C., Ji, H. & Zhao, J. Selective Aerobic Oxidation Mediated by TiO₂ Photocatalysis. *Acc Chem Res* **47**, 355–363 (2014).
86. Yurdakal, S., Tek, B. S., Değirmenci, Ç. & Palmisano, G. Selective photocatalytic oxidation of aromatic alcohols in solar-irradiated aqueous suspensions of Pt, Au, Pd and Ag loaded TiO₂ catalysts. *Catal Today* **281**, 53–59 (2017).
87. Qamar, O. A. *et al.* Advances in synthesis of TiO₂ nanoparticles and their application to biodiesel production: A review. *Chemical Engineering Journal* **460**, 141734 (2023).
88. Tauster, S. J., Fung, S. C., Baker, R. T. K. & Horsley, J. A. Strong Interactions in Supported-Metal Catalysts. *Science (1979)* **211**, 1121–1125 (1981).

89. Mitchell, S., Qin, R., Zheng, N. & Pérez-Ramírez, J. Nanoscale engineering of catalytic materials for sustainable technologies. *Nat Nanotechnol* **16**, 129–139 (2021).
90. Schneider, W.-D., Heyde, M. & Freund, H.-J. Charge Control in Model Catalysis: The Decisive Role of the Oxide-Nanoparticle Interface. *Chemistry - A European Journal* **24**, 2317–2327 (2018).
91. Li, W. *et al.* Interlayer Charge Transfer Regulates Single-Atom Catalytic Activity on Electride/Graphene 2D Heterojunctions. *J Am Chem Soc* **145**, 4774–4783 (2023).
92. Zachman, M. J. *et al.* Measuring and directing charge transfer in heterogenous catalysts. *Nat Commun* **13**, 3253 (2022).
93. James, T. E. & Campbell, C. T. Catalysis: Quantifying charge transfer. *Nat Energy* **1**, 16002 (2016).
94. Zhang, Y. *et al.* Structure Sensitivity of Au-TiO₂ Strong Metal–Support Interactions. *Angewandte Chemie International Edition* **60**, 12074–12081 (2021).
95. Bonne, M. *et al.* Control of titania nanodomain size as a route to modulate SMSI effect in Pt/TiO₂ catalysts. *Catal Commun* **12**, 86–91 (2010).
96. Du, X. *et al.* Size-dependent strong metal-support interaction in TiO₂ supported Au nanocatalysts. *Nat Commun* **11**, 5811 (2020).
97. Pu, T., Zhang, W. & Zhu, M. Engineering Heterogeneous Catalysis with Strong Metal–Support Interactions: Characterization, Theory and Manipulation. *Angewandte Chemie International Edition* **62**, (2023).
98. Beck, A. *et al.* Controlling the Strong Metal-Support Interaction Overlayer Structure in Pt/TiO₂ Catalysts Prevents Particle Evaporation. *Angewandte Chemie International Edition* **62**, (2023).
99. Wu, Z., Li, Y. & Huang, W. Size-Dependent Pt-TiO₂ Strong Metal–Support Interaction. *J Phys Chem Lett* **11**, 4603–4607 (2020).
100. Ting, K. W. *et al.* The reducibility and oxidation states of oxide-supported rhenium: experimental and theoretical investigations. *Physical Chemistry Chemical Physics* **24**, 28621–28631 (2022).
101. Mine, S. *et al.* Experimental and Theoretical Investigation of Metal–Support Interactions in Metal-Oxide-Supported Rhenium Materials. *The Journal of Physical Chemistry C* **126**, 4472–4482 (2022).

102. Global Carbon Atlas. CO₂ Emissions (2022). Disponível em: <http://www.globalcarbonatlas.org/en/CO2-emissions> . Acesso em: 10 jul. 2023.
103. EPE, Empresa de Pesquisa Energética. **Balanco Energético Nacional 2022**. Disponível em: https://www.epe.gov.br/sites-pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/PublicacoesArquivos/publicacao-675/topico-631/BEN_S%C3%ADntese_2022_PT.pdf . Acesso em: 10 jul. 2023.
104. Rodhe, H. A Comparison of the Contribution of Various Gases to the Greenhouse Effect. *Science (1979)* **248**, 1217–1219 (1990).
105. Anderson, T. R., Hawkins, E. & Jones, P. D. CO₂, the greenhouse effect and global warming: from the pioneering work of Arrhenius and Callendar to today’s Earth System Models. *Endeavour* **40**, 178–187 (2016).
106. IEA, International Energy Agency. Electricity Information. *Electricity Information (2021)*. Disponível em: <https://www.iea.org/reports/electricity-information-overview/electricity-production>. Acesso em: 20 jul. 2023.
107. Gao, W. *et al.* Industrial carbon dioxide capture and utilization: state of the art and future challenges. *Chem Soc Rev* **49**, 8584–8686 (2020).
108. Markewitz, P. *et al.* Worldwide innovations in the development of carbon capture technologies and the utilization of CO₂. *Energy Environ Sci* **5**, 7281 (2012).
109. Cuéllar-Franca, R. M. & Azapagic, A. Carbon capture, storage and utilisation technologies: A critical analysis and comparison of their life cycle environmental impacts. *Journal of CO₂ Utilization* **9**, 82–102 (2015).
110. Greig, C. & Uden, S. The value of CCUS in transitions to net-zero emissions. *The Electricity Journal* **34**, 107004 (2021).
111. Braga, A. H., Vidinha, P. & Rossi, L. M. Hydrogenation of carbon dioxide: From waste to value. *Curr Opin Green Sustain Chem* **26**, 100386 (2020).
112. Olajire, A. A. Valorization of greenhouse carbon dioxide emissions into value-added products by catalytic processes. *Journal of CO₂ Utilization* **3–4**, 74–92 (2013).
113. Cecilia, J. A., Ballesteros Plata, D. & Vilarrasa García, E. CO₂ Valorization and Its Subsequent Valorization. *Molecules* **26**, 500 (2021).

114. 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* **5**, 66–81 (2014).
115. Huang, C.-H. & Tan, C.-S. A Review: CO₂ Utilization. *Aerosol Air Qual Res* **14**, 480–499 (2014).
116. von der Assen, N., Jung, J. & Bardow, A. Life-cycle assessment of carbon dioxide capture and utilization: avoiding the pitfalls. *Energy Environ Sci* **6**, 2721 (2013).
117. Yu, K. M. K., Curcic, I., Gabriel, J. & Tsang, S. C. E. Recent Advances in CO₂ Capture and Utilization. *ChemSusChem* **1**, 893–899 (2008).
118. Goeppert, A., Czaun, M., Jones, J.-P., Surya Prakash, G. K. & Olah, G. A. Recycling of carbon dioxide to methanol and derived products – closing the loop. *Chem. Soc. Rev.* **43**, 7995–8048 (2014).
119. Burrows, A. *et al. Chemistry³: Introducing inorganic, organic and physical chemistry*, 4th Edition (Oxford University Press, 2021).
120. Rodriguez, J. A. *et al.* Hydrogenation of CO₂ to Methanol: Importance of Metal–Oxide and Metal–Carbide Interfaces in the Activation of CO₂. *ACS Catal* **5**, 6696–6706 (2015).
121. Shaya, J., Srour, H. & Karamé, I. Introductory Chapter: An Outline of Carbon Dioxide Chemistry, Uses and Technology. In *Carbon Dioxide Chemistry, Capture and Oil Recovery, 1st Edition* (InTech, 2018).
122. Atkins, P. & De Paula, J. *Physical Chemistry*, 9th Edition (Oxford University Press, 2010).
123. Álvarez, A. *et al.* CO₂ Activation over Catalytic Surfaces. *ChemPhysChem* **18**, 3135–3141 (2017).
124. Andrew R. Barron. Carbon Dioxide (2023). Disponível em: [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Inorganic_Chemistry/Chemistry_of_the_Main_Group_Elements_\(Barron\)/07%3A_Group_14/7.06%3A_Carbon_Dioxide](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Inorganic_Chemistry/Chemistry_of_the_Main_Group_Elements_(Barron)/07%3A_Group_14/7.06%3A_Carbon_Dioxide) . Acesso em: 10 jul. 2023.
125. Gupta, S. *et al.* Developing empirical heat-transfer correlations for supercritical CO₂ flowing in vertical bare tubes. *Nuclear Engineering and Design* **261**, 116–131 (2013).
126. Baiker, A. Supercritical Fluids in Heterogeneous Catalysis. *Chem Rev* **99**, 453–474 (1999).

127. Jessop, P. G., Ikariya, T. & Noyori, R. Homogeneous catalytic hydrogenation of supercritical carbon dioxide. *Nature* **368**, 231–233 (1994).
128. Seki, T., Grunwaldt, J.-D. & Baiker, A. Heterogeneous Catalytic Hydrogenation in Supercritical Fluids: Potential and Limitations. *Ind Eng Chem Res* **47**, 4561–4585 (2008).
129. Bermejo, M. D. & Cocero, M. J. Supercritical water oxidation: A technical review. *AIChE Journal* **52**, 3933–3951 (2006).
130. Brown, Z. K., Fryer, P. J., Norton, I. T., Bakalis, S. & Bridson, R. H. Drying of foods using supercritical carbon dioxide — Investigations with carrot. *Innovative Food Science & Emerging Technologies* **9**, 280–289 (2008).
131. Wu, F., Liu, X. & Qu, G. High value-added resource utilization of solid waste: Review of prospects for supercritical CO₂ extraction of valuable metals. *J Clean Prod* **372**, 133813 (2022).
132. Zhang, X., Heinonen, S. & Levänen, E. Applications of supercritical carbon dioxide in materials processing and synthesis. *RSC Adv.* **4**, 61137–61152 (2014).
133. Green, D. W. & Southard, M. Z. *Perry's Chemical Engineers' Handbook*, 9th Edition (McGraw-Hill Education, 2019).
134. Chaudhary, S. D., Rahatade, S. S., Joshi, S. S. & Mali, N. A. Reduction of carbon dioxide to dimethylformamide using ruthenium doped Mg/Al hydrotalcites under supercritical conditions. *Journal of CO₂ Utilization* **61**, 102055 (2022).
135. Liu, L.-J., Guo, H.-M., Xue, B., Lou, H. & Chen, M. Hydrogenation in supercritical conditions catalyzed by palladium supported on modified activated carbon. *RSC Adv* **5**, 66704–66710 (2015).
136. Cabeza, L. F., de Gracia, A., Fernández, A. I. & Farid, M. M. Supercritical CO₂ as heat transfer fluid: A review. *Appl Therm Eng* **125**, 799–810 (2017).
137. Kruse, A. & Vogel, H. Heterogeneous Catalysis in Supercritical Media: 1. Carbon Dioxide. *Chem Eng Technol* **31**, 23–32 (2008).
138. Stangeland, K., Li, H. & Yu, Z. Thermodynamic Analysis of Chemical and Phase Equilibria in CO₂ Hydrogenation to Methanol, Dimethyl Ether, and Higher Alcohols. *Ind Eng Chem Res* **57**, 4081–4094 (2018).
139. Dalena, F. *et al.* Methanol Production and Applications: An Overview. In *Methanol*, 3–28, 1st Edition (Elsevier, 2018).

140. English, A., Brown E&C, J., Rovner, J., Davies, S. & by Staff, U. Methanol. In *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 1–19, 5th Edition (John Wiley & Sons, Inc., 2001).
141. Ribeiro, M. C. Modelagem e simulação do controle de processos em uma planta de produção de metanol. Monografia (Universidade Federal Fluminense, 2017).
142. ANP, Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Metanol. *Governo Federal* (2020). Disponível em: <https://www.gov.br/anp/pt-br/assuntos/producao-de-derivados-de-petroleo-e-processamento-de-gas-natural/producao-de-derivados-de-petroleo-e-processamento-de-gas-natural/metanol> . Acesso em: 15 jul. 2023.
143. Matsoukas, T. *Fundamentals of Chemical Engineering Thermodynamics*. 1st Edition (Pearson Education, 2012).
144. Kanuri, S. *et al.* An insight of CO₂ hydrogenation to methanol synthesis: Thermodynamics, catalysts, operating parameters, and reaction mechanism. *Int J Energy Res* **46**, 5503–5522 (2022).
145. 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. *J Catal* **298**, 10–17 (2013).
146. Ye, R.-P. *et al.* CO₂ hydrogenation to high-value products via heterogeneous catalysis. *Nat Commun* **10**, 5698 (2019).
147. Tang, Q., Shen, Z., Russell, C. K. & Fan, M. Thermodynamic and Kinetic Study on Carbon Dioxide Hydrogenation to Methanol over a Ga₃Ni₅ (111) Surface: The Effects of Step Edge. *The Journal of Physical Chemistry C* **122**, 315–330 (2018).
148. Canale, V. *et al.* Two Spin-State Reactivity in the Activation and Cleavage of CO₂ by [ReO₂]⁻. *J Phys Chem Lett* **7**, 1934–1938 (2016).
149. *Carbon Recycling International*. Methanol. Disponível em: <https://www.carbonrecycling.is/products> . Acesso em: 15 jul. 2023.
150. K.C. Shulenberger, Jonsson A.M, Ingolfsson F.R, T. O. Process for Producing Liquid Fuel From Carbon Dioxide and Water, US8198338B2. (2012)
151. Somorjai, G. A. & Park, J. Y. Molecular Factors of Catalytic Selectivity. *Angewandte Chemie International Edition* **47**, 9212–9228 (2008).

152. Schauermaun, S., Nilius, N., Shaikhutdinov, S. & Freund, H.-J. Nanoparticles for Heterogeneous Catalysis: New Mechanistic Insights. *Acc Chem Res* **46**, 1673–1681 (2013).
153. Choi, H., Oh, S., Trung Tran, S. B. & Park, J. Y. Size-controlled model Ni catalysts on Ga₂O₃ for CO₂ hydrogenation to methanol. *J Catal* **376**, 68–76 (2019).
154. Cao, F. *et al.* Size-Controlled Synthesis of Pd Nanocatalysts on Defect-Engineered CeO₂ for CO₂ Hydrogenation. *ACS Appl Mater Interfaces* **13**, 24957–24965 (2021).
155. Iablokov, V. *et al.* Size-Controlled Model Co Nanoparticle Catalysts for CO₂ Hydrogenation: Synthesis, Characterization, and Catalytic Reactions. *Nano Lett* **12**, 3091–3096 (2012).
156. Wu, X. *et al.* Size-Controlled Nanoparticles Embedded in a Mesoporous Architecture Leading to Efficient and Selective Hydrogenolysis of Polyolefins. *J Am Chem Soc* **144**, 5323–5334 (2022).
157. Zhang, H., Jin, M., Xiong, Y., Lim, B. & Xia, Y. Shape-Controlled Synthesis of Pd Nanocrystals and Their Catalytic Applications. *Acc Chem Res* **46**, 1783–1794 (2013).
158. Lisiecki, I. Size, Shape, and Structural Control of Metallic Nanocrystals. *J Phys Chem B* **109**, 12231–12244 (2005).
159. Roduner, E. Size matters: why nanomaterials are different. *Chem Soc Rev* **35**, 583 (2006).
160. Nguyen, L., Tao, F. F., Tang, Y., Dou, J. & Bao, X.-J. Understanding Catalyst Surfaces during Catalysis through Near Ambient Pressure X-ray Photoelectron Spectroscopy. *Chem Rev* **119**, 6822–6905 (2019).
161. Nørskov, J. K. *et al.* The nature of the active site in heterogeneous metal catalysis. *Chem Soc Rev* **37**, 2163 (2008).
162. Hou, X. & Jones, B. T. Inductively Coupled Plasma/Optical Emission Spectrometry. In *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, 1st Edition (John Wiley & Sons, Ltd, 2000).
163. Abou-Shakra, F. R. Biomedical applications of inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP–MS) as an element specific detector for chromatographic separations. In *Handbook of Analytical Separations*, 351–371, 1st Edition, Volume 4, (Elsevier, 2003).
164. Williams, D. B. & Carter, C. B. *Transmission Electron Microscopy*. 1st Edition (Springer International Publishing, 1996).

165. Carter, C. B. & Williams, D. B. *Transmission Electron Microscopy*. 1st Edition (Springer International Publishing, 2016).
166. Su, D. Advanced electron microscopy characterization of nanomaterials for catalysis. *Green Energy & Environment* **2**, 70–83 (2017).
167. Amador, C. & Martin de Juan, L. Strategies for Structured Particulate Systems Design. In *Computer Aided Chemical Engineering*, 509–579, 1st Edition, Volume 39 (Elsevier, 2016).
168. Brunauer, S., Emmett, P. H. & Teller, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *J Am Chem Soc* **60**, 309–319 (1938).
169. Holder, C. F. & Schaak, R. E. Tutorial on Powder X-ray Diffraction for Characterizing Nanoscale Materials. *ACS Nano* **13**, 7359–7365 (2019).
170. Weidenthaler, C. Pitfalls in the characterization of nanoporous and nanosized materials. *Nanoscale* **3**, 792 (2011).
171. Deshmane, V. G., Owen, S. L., Abrokwah, R. Y. & Kuila, D. Mesoporous nanocrystalline TiO₂ supported metal (Cu, Co, Ni, Pd, Zn, and Sn) catalysts: Effect of metal-support interactions on steam reforming of methanol. *J Mol Catal A Chem* **408**, 202–213 (2015).
172. Kanervo, J. M. & Krause, A. O. I. H₂-TPR kinetics; Case study on the reduction of a CrO_x/Al₂O₃ catalyst. In *Studies in Surface Science and Catalysis*, 593–598, 1st Edition, Volume 133 (Elsevier, 2001).
173. Toyao, T. *et al.* TiO₂ -Supported Re as a General and Chemoselective Heterogeneous Catalyst for Hydrogenation of Carboxylic Acids to Alcohols. *Chemistry - A European Journal* **23**, 1001–1006 (2017).
174. Ly, B. K. *et al.* Insights into the Oxidation State and Location of Rhenium in Re-Pd/TiO₂ Catalysts for Aqueous-Phase Selective Hydrogenation of Succinic Acid to 1,4-Butanediol as a Function of Palladium and Rhenium Deposition Methods. *ChemCatChem* **7**, 2161–2178 (2015).
175. Che, M. & Védrine, J. C. *Characterization of Solid Materials and Heterogeneous Catalysts*. (Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., 2012).
176. Bare, S. R. *et al.* Experimental (XAS, STEM, TPR, and XPS) and Theoretical (DFT) Characterization of Supported Rhenium Catalysts. *The Journal of Physical Chemistry C* **115**, 5740–5755 (2011).

177. Van der Heide, P. *X-ray photoelectron spectroscopy: an introduction to principles and practices*. 1st Edition (John Wiley & Sons, 2011).
178. Venezia, A. M. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) for catalysts characterization. *Catal Today* **77**, 359–370 (2003).
179. Hess, C. New advances in using Raman spectroscopy for the characterization of catalysts and catalytic reactions. *Chem Soc Rev* **50**, 3519–3564 (2021).
180. Vuurman, M. A., Stufkens, D. J., Oskam, A. & Wachs, I. E. Structural determination of surface rhenium oxide on various oxide supports (Al₂O₃, ZrO₂, TiO₂ and SiO₂). *Journal of Molecular Catalysis* **76**, 263–285 (1992).
181. Tang, S. *et al.* Mononuclear Re sites on In₂O₃ catalyst for highly efficient CO₂ hydrogenation to methanol. *J Catal* **417**, 462–472 (2023).
182. Matsubu, J. C., Yang, V. N. & Christopher, P. Isolated Metal Active Site Concentration and Stability Control Catalytic CO₂ Reduction Selectivity. *J Am Chem Soc* **137**, 3076–3084 (2015).
183. Yang, B., Wang, Y., Gao, B., Zhang, L. & Guo, L. Size-Dependent Active Site and Its Catalytic Mechanism for CO₂ Hydrogenation Reactivity and Selectivity over Re/TiO₂. *ACS Catal* 10364–10374 (2023).
184. Apopei, P., Catrinescu, C., Teodosiu, C. & Royer, S. Mixed-phase TiO₂ photocatalysts: Crystalline phase isolation and reconstruction, characterization and photocatalytic activity in the oxidation of 4-chlorophenol from aqueous effluents. *Appl Catal B* **160–161**, 374–382 (2014).
185. Howe, A. G. R., Maunder, R., Morgan, D. J. & Edwards, J. K. Rapid Microwave-Assisted Polyol Synthesis of TiO₂-Supported Ruthenium Catalysts for Levulinic Acid Hydrogenation. *Catalysts* **9**, 748 (2019).
186. Wang, X. *et al.* Experimental and computational studies of nitrogen doped Degussa P25 TiO₂: application to visible-light driven photo-oxidation of As(III). *Catal Sci Technol* **2**, 784 (2012).
187. Thommes, M. *et al.* Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry* **87**, 1051–1069 (2015).

188. Zhang, W. *et al.* Understanding the oxidative dehydrogenation of ethyl lactate to ethyl pyruvate over vanadia/titania. *Catal Sci Technol* **8**, 3737–3747 (2018).
189. Zhang, N. *et al.* Synthesis of Sulfur-Resistant TiO₂-CeO₂ Composite and Its Catalytic Performance in the Oxidation of a Soluble Organic Fraction from Diesel Exhaust. *Catalysts* **8**, 246 (2018).
190. Eaimsumang, S., Prataksanon, P., Pongstabodee, S. & Luengnaruemitchai, A. Effect of acid on the crystalline phase of TiO₂ prepared by hydrothermal treatment and its application in the oxidative steam reforming of methanol. *Research on Chemical Intermediates* **46**, 1235–1254 (2020).
191. Greiner, M. T. *et al.* The Oxidation of Rhenium and Identification of Rhenium Oxides During Catalytic Partial Oxidation of Ethylene: An In-Situ XPS Study. *Zeitschrift für Physikalische Chemie* **228**, 521–541 (2014).
192. Yide, X., Jiasheng, H., Zhiying, L. & Xiexian, G. Re₂O₇/γ-Al₂O₃ catalyst for propene metathesis: a further study on the effect of pretreatments. *Journal of Molecular Catalysis* **65**, 275–285 (1991).
193. Okal, J. XPS study of oxidation of rhenium metal on γ-Al₂O₃ support. *J Catal* **225**, 498–509 (2004).
194. Cimino, A., Gazzoli, D. & Valigi, M. The effect of the reduction of NH₄ReO₄ dispersed on titanium dioxide on the anatase-rutile transformation. *Journal of the Less Common Metals* **75**, 85–88 (1980).
195. Huang, C. P., Dong, C. & Tang, Z. Advanced chemical oxidation: Its present role and potential future in hazardous waste treatment. *Waste Management* **13**, 361–377 (1993).
196. Komiyama, M., Ogino, Y., Akai, Y. & Goto, M. X-ray photoelectron spectroscopic studies of unsupported and supported rhenium using argon-ion bombardment. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2* **79**, 1719 (1983).
197. Fung, A. S., Tooley, P. A., Kelley, M. J., Koningsberger, D. C. & Gates, B. C. Cationic trirhenium rafts on γ-alumina: characterization by x-ray absorption spectroscopy. *J Phys Chem* **95**, 225–234 (1991).
198. Brockawik, E., Haber, J. & Ungier, L. Electronic structure of rhenium oxides. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **42**, 203–208 (1981).

199. Watts, J. F. & Wolstenholme, J. *An Introduction to Surface Analysis by XPS and AES*. 2nd Edition (John Wiley & Sons, 2019).
200. Hardcastle, F. D. Raman Spectroscopy of Titania (TiO₂) Nanotubular Water-Splitting Catalysts. *J Ark Acad Sci* **65**, (2011).
201. Martínez Tejada, L. M., Muñoz, A., Centeno, M. A. & Odriozola, J. A. *In-situ* Raman spectroscopy study of Ru/TiO₂ catalyst in the selective methanation of CO. *Journal of Raman Spectroscopy* **47**, 189–197 (2016).
202. Apopei, P., Catrinescu, C., Teodosiu, C. & Royer, S. Mixed-phase TiO₂ photocatalysts: Crystalline phase isolation and reconstruction, characterization and photocatalytic activity in the oxidation of 4-chlorophenol from aqueous effluents. *Appl Catal B* **160–161**, 374–382 (2014).
203. Qin, X., Jing, L., Tian, G., Qu, Y. & Feng, Y. Enhanced photocatalytic activity for degrading Rhodamine B solution of commercial Degussa P25 TiO₂ and its mechanisms. *J Hazard Mater* **172**, 1168–1174 (2009).
204. Ekoi, E. J., Gowen, A., Dorrepaal, R. & Dowling, D. P. Characterisation of titanium oxide layers using Raman spectroscopy and optical profilometry: Influence of oxide properties. *Results Phys* **12**, 1574–1585 (2019).
205. Sekiya, T., Ohta, S., Kamei, S., Hanakawa, M. & Kurita, S. Raman spectroscopy and phase transition of anatase TiO₂ under high pressure. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **62**, 717–721 (2001).
206. Porto, S. P. S., Fleury, P. A. & Damen, T. C. Raman Spectra of TiO₂, MgF₂, ZnF₂, FeF₂, and MnF₂. *Physical Review* **154**, 522–526 (1967).
207. Lukačević, I., Gupta, S. K., Jha, P. K. & Kirin, D. Lattice dynamics and Raman spectrum of rutile TiO₂: The role of soft phonon modes in pressure induced phase transition. *Mater Chem Phys* **137**, 282–289 (2012).
208. Kitsiou, P. *et al.* Effect of nanostructured TiO₂ crystal phase on photoinduced apoptosis of breast cancer epithelial cells. *Int J Nanomedicine* 3219 (2014).
209. Russo, P., Liang, R., He, R. X. & Zhou, Y. N. Phase transformation of TiO₂ nanoparticles by femtosecond laser ablation in aqueous solutions and deposition on conductive substrates. *Nanoscale* **9**, 6167–6177 (2017).

210. Pandikumar, A. & Ramaraj, R. TiO₂-Au nanocomposite materials modified photoanode with dual sensitizer for solid-state dye-sensitized solar cell. *Journal of Renewable and Sustainable Energy* **5**, 043101 (2013).
211. Korppi-Tommola, J., Devarajan, V., Brown, R. J. C. & Shurvell, H. F. The temperature dependence of the Raman spectrum of ammonium perrhenate. *Journal of Raman Spectroscopy* **7**, 96–100 (1978).
212. Li, M.-M. *et al.* Theoretical Prediction of Rhenium Separation from Ammonium Perrhenate by Phonon–Photon Resonance Absorption. *ACS Omega* **7**, 5437–5441 (2022).
213. Beattie, I. R. & Ozin, G. A. Vibrational spectrum of gaseous, liquid, and solid Re₂O₇. *Journal of the Chemical Society A: Inorganic, Physical, Theoretical* 2615 (1969).
214. Yoboué, A. *et al.* An easily accessible Re-based catalyst for the selective conversion of methanol: evidence for an unprecedented active site structure through combined operando techniques. *Chemical Communications* **47**, 4285 (2011).
215. Lwin, S. *et al.* Surface ReO_x Sites on Al₂O₃ and Their Molecular Structure–Reactivity Relationships for Olefin Metathesis. *ACS Catal* **5**, 1432–1444 (2015).
216. WebElements. Rhenium - 75Re: radii of atoms and ions. Disponível em: https://webelements.com/rhenium/atom_sizes.html . Acesso em 25 jul. 2023.
217. WebElements. Titanium - 22Ti: radii of atoms and ions. Disponível em: https://webelements.com/titanium/atom_sizes.html . Acesso em 25 jul. 2023.
218. Schaaf, T., Grünig, J., Schuster, M. R., Rothenfluh, T. & Orth, A. Methanation of CO₂ - storage of renewable energy in a gas distribution system. *Energy Sustain Soc* **4**, 2 (2014).
219. Tidona, B., Koppold, C., Bansode, A., Urakawa, A. & Rudolf von Rohr, P. CO₂ hydrogenation to methanol at pressures up to 950bar. *J Supercrit Fluids* **78**, 70–77 (2013).
220. Qi, G., Zheng, X., Fei, J. & Hou, Z.. Low-temperature methanol synthesis catalyzed over Cu/γ-Al₂O₃-TiO₂ for CO₂ hydrogenation. *Catal Letters* **72**, 191–196 (2001).
221. An, X., Zuo, Y., Zhang, Q. & Wang, J. Methanol Synthesis from CO₂ Hydrogenation with a Cu/Zn/Al/Zr Fibrous Catalyst. *Chin J Chem Eng* **17**, 88–94 (2009).
222. Bansode, A. & Urakawa, A. Towards full one-pass conversion of carbon dioxide to methanol and methanol-derived products. *J Catal* **309**, 66–70 (2014).

223. Marcos, F. C. F. *et al.* Effect of operating parameters on H₂/CO₂ conversion to methanol over Cu-Zn oxide supported on ZrO₂ polymorph catalysts: Characterization and kinetics. *Chemical Engineering Journal* **427**, 130947 (2022).
224. Álvarez, A. *et al.* Challenges in the Greener Production of Formates/Formic Acid, Methanol, and DME by Heterogeneously Catalyzed CO₂ Hydrogenation Processes. *Chem Rev* **117**, 9804–9838 (2017).
225. Chinchén, G. C., Denny, P. J., Jennings, J. R., Spencer, M. S. & Waugh, K. C. Synthesis of Methanol. *Appl Catal* **36**, 1–65 (1988).
226. Van-Dal, É. S. & Bouallou, C. Design and simulation of a methanol production plant from CO₂ hydrogenation. *J Clean Prod* **57**, 38–45 (2013).
227. Kiss, A. A., Pragt, J. J., Vos, H. J., Bargeman, G. & de Groot, M. T. Novel efficient process for methanol synthesis by CO₂ hydrogenation. *Chemical Engineering Journal* **284**, 260–269 (2016).
228. Portha, J.-F. *et al.* Kinetics of Methanol Synthesis from Carbon Dioxide Hydrogenation over Copper–Zinc Oxide Catalysts. *Ind Eng Chem Res* **56**, 13133–13145 (2017).
229. Gaikwad, R., Bansode, A. & Urakawa, A. High-pressure advantages in stoichiometric hydrogenation of carbon dioxide to methanol. *J Catal* **343**, 127–132 (2016).
230. Schmal, M. *Chemical Reaction Engineering: Essentials, Exercises And Examples*. 1st Edition (CRC Press, 2014).
231. Roberts, G. W. *Chemical reactions and chemical reactors*. 1st Edition (John Wiley & Sons, 2008).
232. Jia, C., Gao, J., Dai, Y., Zhang, J. & Yang, Y. The thermodynamics analysis and experimental validation for complicated systems in CO₂ hydrogenation process. *Journal of Energy Chemistry* **25**, 1027–1037 (2016).
233. Ahmad, K. & Upadhyayula, S. Greenhouse gas CO₂ hydrogenation to fuels: A thermodynamic analysis. *Environ Prog Sustain Energy* **38**, 98–111 (2019).
234. Shen, W.-J., Jun, K.-W., Choi, H.-S. & Lee, K.-W. Thermodynamic investigation of methanol and dimethyl ether synthesis from CO₂ Hydrogenation. *Korean Journal of Chemical Engineering* **17**, 210–216 (2000).
235. Dummer, N. F. *et al.* Methane Oxidation to Methanol. *Chem Rev* **123**, 6359–6411 (2023).

236. Phongprueksathat, N. *et al.* Bifunctionality of Re Supported on TiO₂ in Driving Methanol Formation in Low-Temperature CO₂ Hydrogenation. *ACS Catal* **13**, 10734–10750 (2023).
237. Tang, C. *et al.* Insights into the Selectivity Determinant and Rate-Determining Step of CO₂ Hydrogenation to Methanol. *The Journal of Physical Chemistry C* **126**, 10399–10407 (2022).
238. Ashok, J. *et al.* A review of recent catalyst advances in CO₂ methanation processes. *Catal Today* **356**, 471–489 (2020).
239. Schmider, D., Maier, L. & Deutschmann, O. Reaction Kinetics of CO and CO₂ Methanation over Nickel. *Ind Eng Chem Res* **60**, 5792–5805 (2021).
240. Sun, C. & Da Costa, P. Transition metal-based catalysts for CO₂ methanation and hydrogenation. In *Heterogeneous Catalysis*, 59–93, 1st Edition (Elsevier, 2022).
241. Kumar, J. V., Karthik, R., Chen, S.-M., Muthuraj, V. & Karuppiah, C. Fabrication of potato-like silver molybdate microstructures for photocatalytic degradation of chronic toxicity ciprofloxacin and highly selective electrochemical detection of H₂O₂. *Sci Rep* **6**, 34149 (2016).
242. Li, H. *et al.* Synergetic interaction between neighbouring platinum monomers in CO₂ hydrogenation. *Nat Nanotechnol* **13**, 411–417 (2018).
243. Liu, L. & Corma, A. Metal Catalysts for Heterogeneous Catalysis: From Single Atoms to Nanoclusters and Nanoparticles. *Chem Rev* **118**, 4981–5079 (2018).
244. Somorjai, G. A. & Li, Y. *Introduction to surface chemistry and catalysis*, 2nd Edition (John Wiley & Sons, 2010).

APÊNDICE

APÊNDICE I– Espectroscopia de raios X de energia dispersiva (EDS)

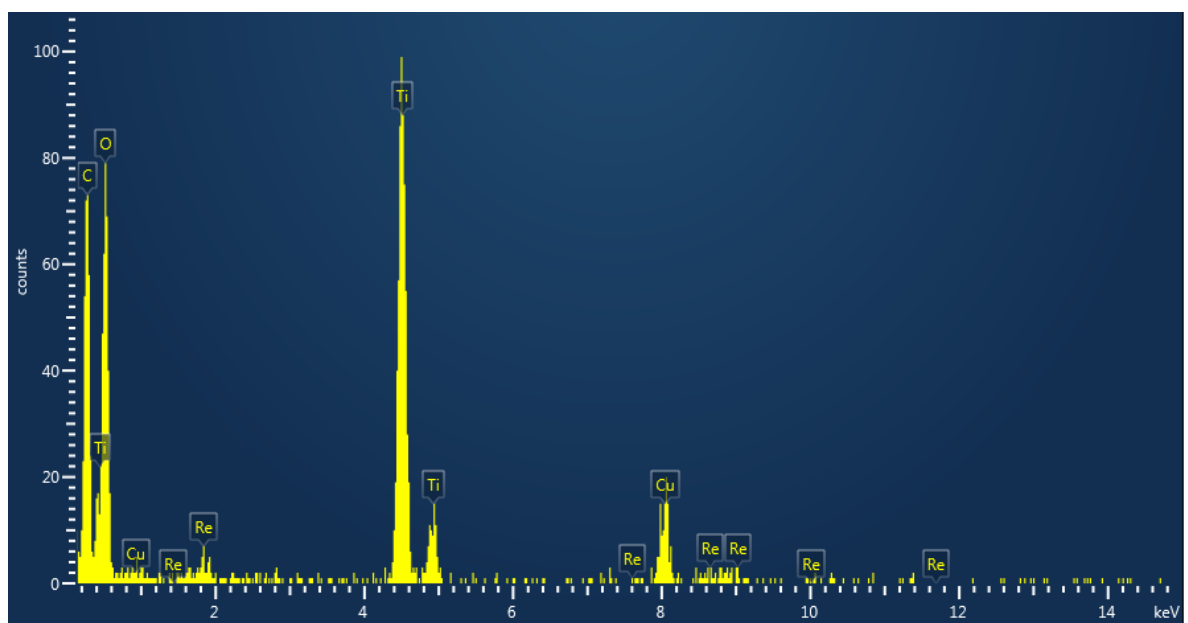


Figura A1.1 – Espectro de EDS do catalisador $\text{ReO}_x/\text{TiO}_2$ (Re_2O_7)- 4.3 wt. % da Figura 14 (b).

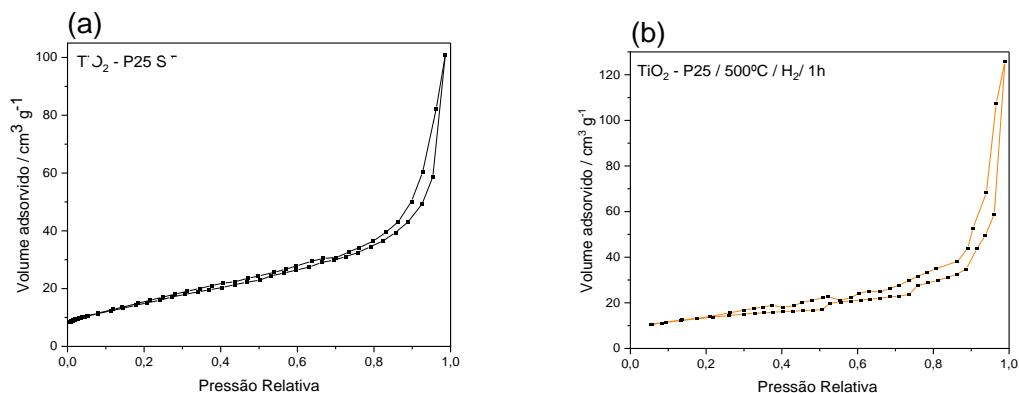
APÊNDICE II – Isotermas de adsorção-dessorção de N_2 

Figura A2.1 – Isotermas de adsorção-dessorção de N_2 :(a) TiO_2 -P25 e (b) TiO_2 -P25 submetido ao tratamento térmico com H_2 .

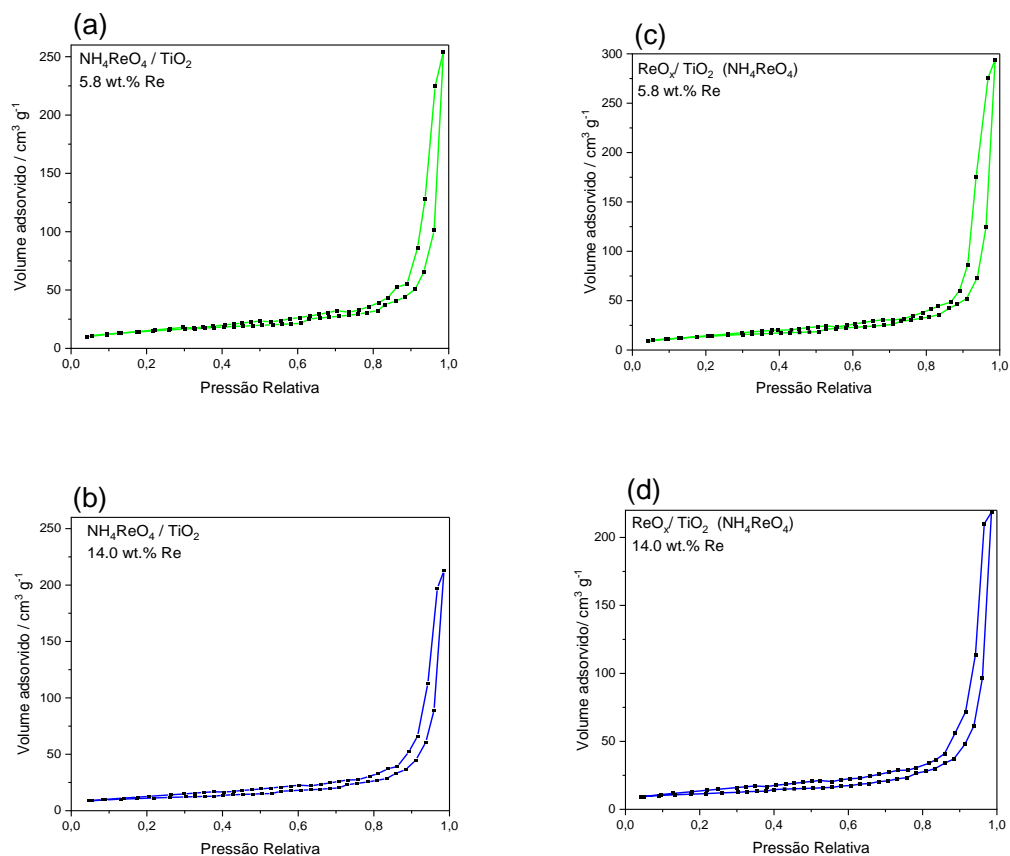


Figura A3.2 – Isotermas de adsorção-dessorção de N_2 :(a) e (b) NH_4ReO_4/TiO_2 ; (c) e (d) $ReO_x/TiO_2 (NH_4ReO_4)$ submetido ao tratamento térmico com H_2 .

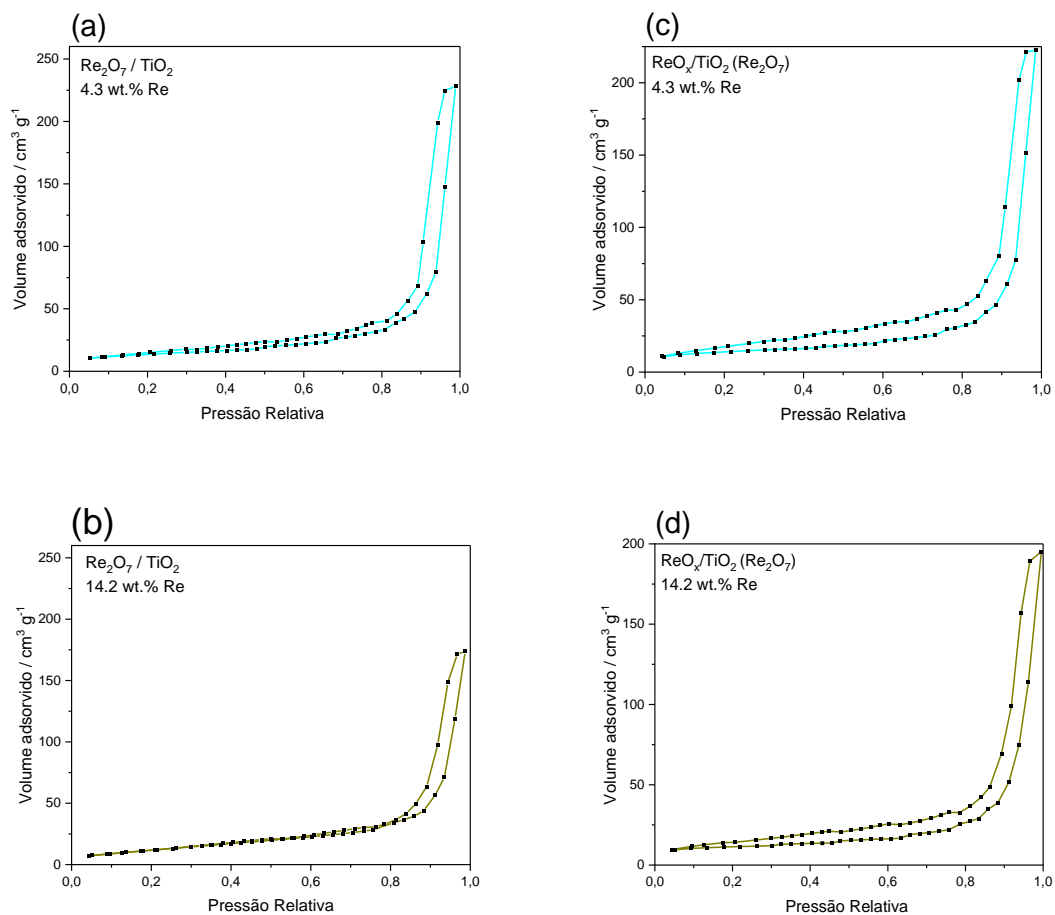


Figura A2.3 – Isothermas de adsorção-dessorção de N_2 :(a) e (b) $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{TiO}_2$; (c) e (d) $\text{ReO}_x/\text{TiO}_2$ (Re_2O_7) submetido ao tratamento térmico com H_2 .

APÊNDICE III – Espectros Raman de óxidos de rênio puros comerciais

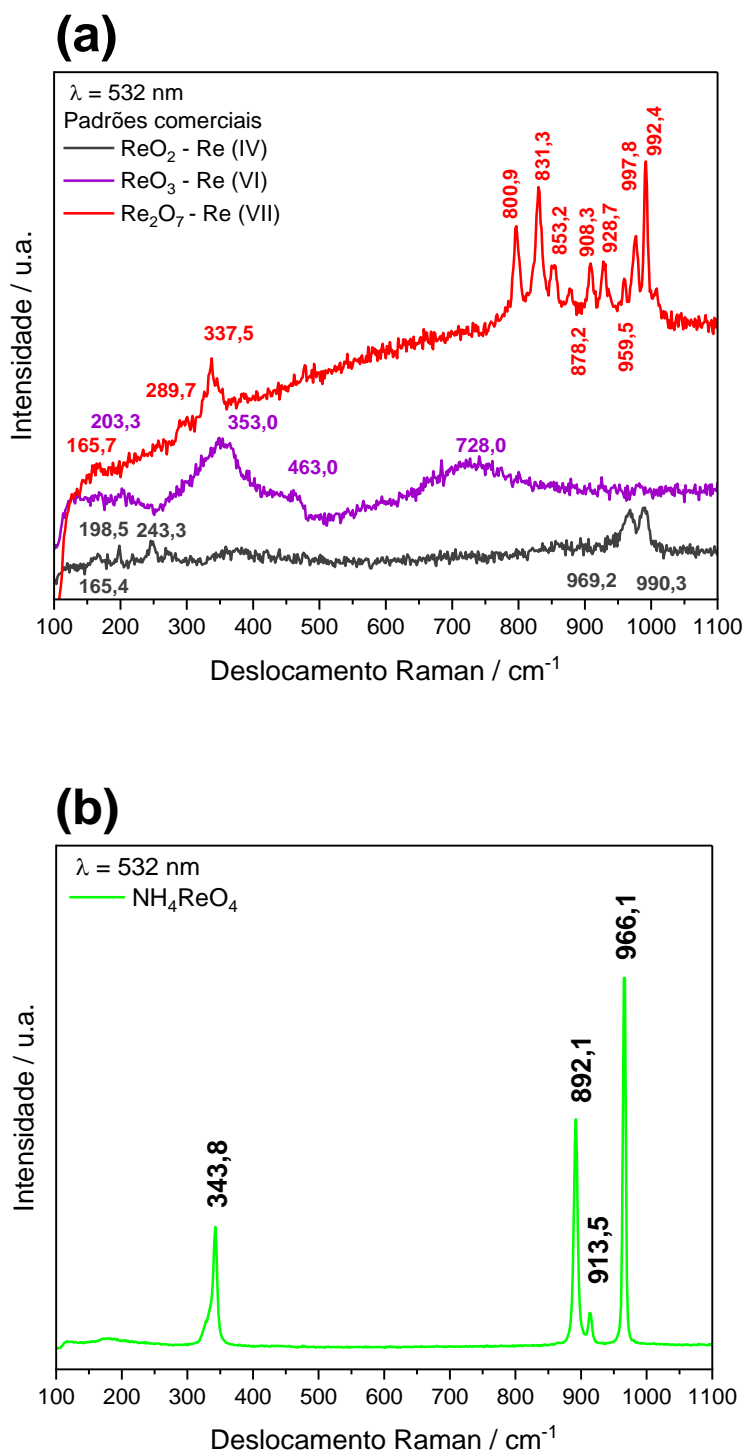


Figura A.3.1 – Espectro Raman: (a) óxidos de rênio e (b) perrenato de amônio, ambos comerciais.

SÚMULA CURRICULAR**FELIPE MACHADO****FORMAÇÃO**

ANO	TÍTULO	INSTITUIÇÃO
2021 – 2023	Mestre em Ciências (Química)	Universidade de São Paulo (USP)
2018 – 2021	Bacharel em Engenharia Química	Universidade Federal de São Carlos (UFSCar)
2014 – 2017	Graduação em Engenharia Química (interrompida)	Universidade Federal da Paraíba (UFPb)

HISTÓRICO PROFISSIONAL

1. Estágio Docência na disciplina Físico-Química Experimental. Instituto de Química USP. 2ª semestre/2022. Supervisão: Thiago Carita Correra.
2. Estágio Docência na disciplina Química Analítica II. Instituto de Química USP. 1ª semestre/2022. Supervisão: Thiago Regis Longo Cesar da Paixão.
3. Monitoria Acadêmica da disciplina de Cinética e Reatores Químicas (DEQ/UFSCar) – Março/2021 – Junho/2021. Supervisão: Adriana Paula Ferreira.
4. Bolsista de Iniciação Científica da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) no Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica (CDMF/DQ/UFSCar). Outubro/2019 – Novembro/2020. Orientadora: Profa. Dra. Ieda Lucia Viana Rosa.

PRODUÇÃO CIENTÍFICA**Artigo em periódico:**

1. Machado, F., Teixeira, A.C.S.C. & Ruotolo, L.A.M. Critical review of Fenton and photo-Fenton wastewater treatment processes over the last two decades. Int. J. Environ. Sci. Technol. (2023). <https://doi.org/10.1007/s13762-023-05015-3>

Resumo em anais de congresso:

1. MACHADO, F.; GOTHE, M.; GOMES, P. M. V.. Effect of rhenium precursor and composition on the catalytic performance of $\text{ReO}_x/\text{TiO}_2$. In: ETRI 2022.
2. MACHADO, F.; ALMEIDA, P. B.; ROSA, I. L. V.. Influência do tempo de síntese do β - Ag_2MoO_4 puro e dopado com Eu^{3+} pelo método hidrotérmico assistido por micro-ondas nas propriedades estruturais, ópticas e morfológicas. In: 28º Simpósio Internacional de Iniciação Científica e Tecnológica da USP - SIICUSP, 2020, São Carlos.
3. MACHADO, F.; ALMEIDA, P. B.; PIRES, F. A.; LONGO, E.; ROSA, I. L. V.. Estudo da otimização da temperatura de reação do β - $\text{Ag}_2\text{MoO}_4:\text{Eu}^{3+}$ via método hidrotermal assistido por micro-ondas. In: XXVI Congresso de Iniciação Científica e XI Congresso de Iniciação em Desenvolvimento Tecnológico e Inovação, 2019, São Carlos.

Participação em comissões julgadoras:

1. Membro Titular da Congregação do IQUSP. (2022-2023). Representante Discente.
2. Membro Titular do Conselho do Departamento de Química do IQUSP (2021-2022). Representante Discente.
3. Olimpíada de Química de SP. 2022 e 2023. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE QUÍMICA. Correções de redações.
4. Simpósio Internacional de Iniciação Científica e Tecnológica da USP. 2022. Universidade de São Paulo. Avaliador de Trabalho.

Link para a página ORCID e Lattes iD:

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0233-6507>

Lattes: <http://lattes.cnpq.br/4042906778857256>