



**Programa: Pós-Graduação em Engenharia Química, de Materiais e  
Processos Ambientais**

**Nível: Doutorado**

**Os catalisadores de Cu/ZnO/Al e os a base de In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> na  
síntese de metanol a partir de CO<sub>2</sub>: uma abordagem sob a luz das  
vacâncias de oxigênio**

Bruna. J. da S. Bronsato, Lucia Gorenstin Appel, Roberto Ribeiro de Avillez  
E-mail: [brunabronsato@gmail.com](mailto:brunabronsato@gmail.com), [lucia.appel@int.gov.br](mailto:lucia.appel@int.gov.br), [avillez@puc-rio.br](mailto:avillez@puc-rio.br)

Os impactos climáticos causados pelas emissões de CO<sub>2</sub> na atmosfera têm impulsionado a utilização desse gás como matéria-prima na síntese de compostos, como o metanol. Esse álcool é uma molécula plataforma diferenciada e possibilita a geração de combustíveis e produtos químicos. Nesse contexto, os catalisadores tradicionais Cu/ZnO/Al<sup>[1]</sup> e os promissores à base de In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e ZrO<sub>2</sub><sup>[2]</sup> destacam-se na produção de metanol a partir da hidrogenação do CO<sub>2</sub>, utilizando H<sub>2</sub> proveniente da eletrólise da água. A pesquisa foi dividida em duas etapas. Inicialmente, investigou-se o papel do Al nos catalisadores de Cu/ZnO/Al. Quatro catalisadores foram preparados e avaliados por meio de testes catalíticos e técnicas de caracterização distintas (DRX, XPS, TPSR-CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>, TPD-H<sub>2</sub>O, TPD-CO<sub>2</sub>, TPD-NH<sub>3</sub> e titulação com N<sub>2</sub>O). Os resultados indicaram que a taxa máxima de formação de metanol está associada a um teor ótimo de Al (3,8% at), demonstrando uma correlação entre as vacâncias de oxigênio formadas e o desempenho catalítico. Foi demonstrado que o Al possui um papel indireto na síntese de metanol a partir do CO<sub>2</sub>, favorecendo a formação de vacâncias de oxigênio, as quais podem ser defeitos cruciais para a formação de metanol. Na segunda etapa, explorou-se a relação entre vacâncias de oxigênio e desempenho na síntese de metanol pela hidrogenação do CO<sub>2</sub>, utilizando catalisadores à base de In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e ZrO<sub>2</sub>. Modificações nas fases In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e ZrO<sub>2</sub> otimizaram o sistema, favorecendo a formação de vacâncias de oxigênio. O inédito catalisador 0,6Pt-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+6ZnZrO<sub>2</sub> apresentou o melhor desempenho, correlacionando-se fortemente com a presença de defeitos de oxigênio. Cálculos computacionais indicaram que a dopagem do In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com Pt<sup>2+</sup> ou da ZrO<sub>2</sub> com In<sup>3+</sup>, bem como a formação de uma interface entre In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>, podem aumentar a mobilidade de oxigênio, melhorando a taxa de formação de metanol. Assim, essa pesquisa destacou a relevância das vacâncias de oxigênio na síntese de metanol a partir da hidrogenação do CO<sub>2</sub>, ao relacionar diferentes conjuntos de catalisadores e desenvolver um novo catalisador. As informações geradas nesse estudo são interessantes para o desenvolvimento e futura exploração industrial da síntese de metanol a partir do CO<sub>2</sub>, contribuindo na viabilização de processos mais sustentáveis.

### Referências Bibliográficas

- [1] D. Laudenschleger, H. Ruland; M. Muhler. Identifying the nature of the active sites in methanol synthesis over Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. *Nature communications*, 11 (1): 3898, 2020.
- [2] ZHANG, Xueqiang et al. Support Effect and Surface Reconstruction in In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/m-ZrO<sub>2</sub> Catalyzed CO<sub>2</sub> Hydrogenation. *ACS Catalysis*. 12(7): 3868-3880, 2022.