



Bruna Juliana da Silva Bronsato

**Hidrogenação de CO_2 para metanol: o papel
das vacâncias de oxigênio na síntese de
metanol empregando os catalisadores de
Cu/ZnO/Al e as misturas físicas a base de
 In_2O_3**

Tese de Doutorado

Tese apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor pelo Programa de Pós-graduação em Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos, do Departamento de Engenharia Química e de Materiais da PUC-Rio.

Orientador : Prof. Roberto Ribeiro de Avillez
Coorientador: Dra. Lucia Gorenstin Appel

Rio de Janeiro
outubro de 2023



Bruna Juliana da Silva Bronsato

Hidrogenação de CO₂ para metanol: o papel das vacâncias de oxigênio na síntese de metanol empregando os catalisadores de Cu/ZnO/Al e as misturas físicas a base de In₂O₃

Tese apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor pelo Programa de Pós-graduação em Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos da PUC-Rio. Aprovada pela Comissão Examinadora abaixo:

Prof. Roberto Ribeiro de Avillez

Orientador

Departamento de Engenharia Química e de Materiais – PUC-Rio

Dra. Lucia Gorenstin Appel

Coorientadora

Divisão de Catálise, Biocatálise e Processos Químicos - INT

Dr. Alexandre Barros Gaspar

Divisão de Catálise, Biocatálise e Processos Químicos - INT

Prof. Pedro Miguel Vidinha Gomes

Instituto de Química-USP

Profa. Sonia Letichevsky

Departamento de Engenharia Química e de Materiais – PUC-Rio

Dr. Cesar Augusto Diaz Mendoza

Departamento de Engenharia Elétrica - UERJ

Rio de Janeiro, 24 de outubro de 2023

Todos os direitos reservados. A reprodução, total ou parcial do trabalho, é proibida sem a autorização da universidade, do autor e do orientador.

Bruna Juliana da Silva Bronsato

Graduada em Engenharia Química pela Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro/UFRRJ e mestre em Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos pela PUC-Rio. Bolsista visitante de pesquisa na Divisão de Catálise e Processos Químicos do Instituto Nacional de Tecnologia/INT, atuando na área de catálise heterogênea, conversão de biomassa e valorização do CO₂

Ficha Catalográfica

Bronsato, Bruna Juliana da Silva

Hidrogenação de CO₂ para metanol: o papel das vacâncias de oxigênio na síntese de metanol empregando os catalisadores de Cu/ZnO/Al e as misturas físicas a base de In₂O₃ / Bruna Juliana da Silva Bronsato; orientador: Roberto Ribeiro de Avillez; coorientador: Lucia Gorenstin Appel. – 2023.

162 f: il. color. ; 30 cm

Tese (doutorado) - Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Engenharia Química e de Materiais, 2023.

Inclui bibliografia

1. Engenharia Química – Teses. 2. Engenharia de Materiais – Teses. 3. Catálise. 4. hidrogenação do CO₂. 5. Cu/ZnO/Al. 6. In₂O₃. 7. vacâncias de oxigênio. I. de Avillez, Roberto Ribeiro. II. Appel, Lucia Gorenstin. III. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Engenharia Química e de Materiais. IV. Título.

CDD: 620.11

Aos meus pais, por nunca me
deixarem desistir.

Agradecimentos

Primeiramente, agradeço a Deus pela sua bondade por toda a minha vida.

Agradeço à minha família: meus pais (Tania e José), meu irmão (Bruno), minha tia (Teresa) e meus primos (Cássia e Dário) por estarem sempre presentes me amparando, incentivando e suportando.

Agradeço aos meus orientadores, Prof. Roberto de Avillez e Lucia Appel, por toda a dedicação, paciência e esforço em me conduzir e orientar durante a execução deste estudo.

Agradeço aos meus amigos e colegas de equipe do INT e PUC-Rio: Priscila Zonetti, Luciano, Guilherme, Renata, Adriana, Mariana, Eugênio, Felipe e Anna Luísa, por todo apoio e ajuda oferecida ao longo do desenvolvimento dessa tese.

Meu agradecimento à equipe técnica e demais colegas do Laboratório de Catálise do INT e da PUC-Rio, por todo suporte com análises ou simplesmente, por palavras que alegravam os dias de trabalho.

Agradeço à equipe do CBPF, Raquel, Mariana e Cléo por se disponibilizarem a ajudar quando preciso.

Agradeço aos meus amigos de longa data (Gabriel, Sara, Alcina, Camila Gomes, Ketherin...) e aqueles que a PUC-Rio acrescentou, por sempre me incentivarem e se fazerem presentes ao longo dessa trajetória.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

Agradeço à Fundação Carlos Chagas Filho de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio de Janeiro (FAPERJ) pelo suporte financeiro por meio do programa FAPERJ-Nota10.

Resumo

Bronsato, Bruna Juliana da Silva; de Avillez, Roberto Ribeiro; Appel, Lucia Gorenstin. **Hidrogenação de CO₂ para metanol: o papel das vacâncias de oxigênio na síntese de metanol empregando os catalisadores de Cu/ZnO/Al e as misturas físicas a base de In₂O₃**. Rio de Janeiro, 2023. 162p. Tese de Doutorado – Departamento de Engenharia Química e de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Esta tese investigou a síntese de metanol via hidrogenação do CO₂ empregando dois conjuntos de catalisadores. O primeiro é composto pelos tradicionais catalisadores de Cu/ZnO/Al e o segundo aborda os catalisadores de In₂O₃ e ZrO₂. Com relação ao Cu/ZnO/Al, foram preparados quatro amostras via coprecipitação. Os resultados mostraram que há um teor ótimo (3,8% at.) de Al para a qual se observa uma maior taxa de formação de metanol. Os catalisadores foram caracterizados por fisissorção de N₂, titulação com N₂O, espectroscopia de absorção atômica, ICP, DRX, XPS, TPD-(CO₂, NH₃ e H₂O), TPSR-CO₂/H₂, TEM/HRTEM/EDS. Uma correlação entre a taxa de formação de metanol e a quantidade de vacâncias de oxigênio superficiais do catalisador foi observada. Foi verificado que o Al atua como um promotor na geração de vacâncias de oxigênio. Com relação aos sistemas de In₂O₃, foi realizado um screening e selecionado nove catalisadores. Esses sólidos foram caracterizados pelas seguintes técnicas: DRX, TPD-NH₃, TPD-CO₂, TPR-H₂ e TPSR-CO₂/H₂. Foi realizado um estudo em dinâmica molecular clássica investigando os efeitos da dopagem do In₂O₃ e da interação entre o In₂O₃ e o ZrO₂ e relacionando os resultados com a performance dos catalisadores. O melhor desempenho catalítico foi obtido para o inédito catalisador de 0,6Pt-In₂O₃+6ZnZrO₂, sendo esse desempenho associado à presença de vacâncias. Além disso, pelos cálculos teóricos de dinâmica molecular foi verificado que tanto a mistura física quanto a dopagem do In₂O₃ podem promover a mobilidade de oxigênio da rede dos óxidos, o que facilita a formação de vacâncias de oxigênio. Sendo assim, os dois conjuntos de catalisadores estudados mostram que as vacâncias de oxigênio têm papel central na formação do metanol a partir da hidrogenação do CO₂. As informações geradas neste trabalho contribuirão para o desenvolvimento de catalisadores promissores para a futura exploração industrial da geração de metanol a partir de CO₂.

Palavras-chave

Catálise; hidrogenação do CO₂; Cu/ZnO/Al; In₂O₃; vacâncias de oxigênio.

Abstract

Bronsato, Bruna Juliana da Silva; de Avillez, Roberto Ribeiro (Advisor); Appel, Lucia Gorenstin (Co-Advisor). **Hydrogenation of CO₂ to methanol: the role of oxygen vacancies in methanol synthesis using Cu/ZnO/Al catalysts and In₂O₃-based physical mixtures.** Rio de Janeiro, 2023. 162p. Tese de Doutorado – Departamento de Engenharia Química e de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

This thesis investigated methanol synthesis via CO₂ hydrogenation using two sets of catalysts. The first set consists of the traditional Cu/ZnO/Al catalysts and the second set involves In₂O₃ and ZrO₂ catalysts. Concerning Cu/ZnO/Al, four samples were prepared via coprecipitation. The results showed that there is an optimum Al content (3.8% at.) for which a higher methanol formation rate is observed. The catalysts were characterized by N₂ physisorption, titration with N₂O, atomic absorption spectroscopy, ICP, XRD, XPS (CO₂, NH₃ and H₂O)-TPD, CO₂/H₂-TPSR, TEM/HRTEM/EDS. A correlation was observed between the rate of methanol formation and the amount of surface oxygen vacancies on the catalyst. It was found that Al acts as a promoter in the generation of oxygen vacancies. Regarding the In₂O₃ systems, a screening was carried out and nine catalysts were selected. These solids were characterized using the following techniques: XRD, NH₃-TPD, CO₂-TPD, TPR-H₂ and CO₂/H₂-TPSR. A classical molecular dynamics study was carried out investigating the effects of doping In₂O₃ and the interaction between In₂O₃ and ZrO₂ and relating the results to the performance of the catalysts. The best catalytic performance was obtained for the new 0,6Pt-In₂O₃+6ZnZrO₂ catalyst, and this performance was associated with the presence of vacancies. In addition, molecular dynamics calculations showed that both the physical mixture and the doping of In₂O₃ can promote the mobility of oxygen in the oxide lattice, facilitating the formation of oxygen vacancies. Thus, the two sets of catalysts studied show that oxygen vacancies play a central role in the formation of methanol from the hydrogenation of CO₂. The information generated in this work will contribute to the development of promising catalysts for the future industrial exploitation of methanol generation from CO₂.

Keywords

Catalysis; CO₂ hydrogenation; Cu/ZnO/Al; In₂O₃; oxygen vacancie.

Sumário

1	Introdução	19
2	Revisão Bibliográfica	21
2.1	Metanol: propriedades e aplicações	21
2.2	Produção Industrial de metanol: um breve histórico e descrição do processo	22
2.2.1	A conversão do gás de síntese nos reatores para a formação de metanol	23
2.3	Rotas sustentáveis de produção de metanol: a hidrogenação do CO ₂	25
2.3.1	Produção do H ₂ verde (e-H ₂)	26
2.3.2	Captura e purificação do CO ₂	26
2.3.3	Síntese de metanol	27
2.4	A termodinâmica da reação de hidrogenação do CO ₂ para metanol	28
2.5	Os catalisadores a base de cobre para a síntese de metanol a partir da hidrogenação do CO ₂	31
2.6	O catalisador de Cu/ZnO/Al ₂ O ₃ e os sítios ativos da reação de hidrogenação de CO e CO ₂	35
2.7	Catalisadores de In ₂ O ₃ para a síntese de metanol a partir da hidrogenação do CO ₂	40
2.8	Mecanismos de reação propostos para a formação de metanol pela hidrogenação do CO ₂	43
2.9	Considerações finais sobre a catálise e sua aplicação na síntese do metanol verde	46
3	Objetivos	49
3.1	Objetivo Geral	49
3.1.1	Objetivos Específicos	49
4	Investigando os catalisadores de Cu/ZnO/Al: Qual o papel do Al na síntese de metanol a partir do CO₂ e H₂?	50
4.1	Introdução	50
4.2	Metodologia	51
4.2.1	Síntese dos catalisadores	51
4.2.2	Testes catalíticos	53
4.2.3	Propriedades texturais: área específica pelo método Brunauer, Emmett, Teller (BET)	54
4.2.4	Difração de raios X de pó (DRX) e análise pelo método de refinamento de Rietveld	54
4.2.5	análise de superfície por espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS)	55
4.2.6	Determinação da área metálica por titulação com N ₂ O	55
4.2.7	Temperatura programada de dessorção de NH ₃	56
4.2.8	Temperatura programada de dessorção de CO ₂ (TPD-CO ₂)	57

4.2.9	reação superficial à temperatura programada de CO ₂ e H ₂ (TPSR-H ₂ /CO ₂)	57
4.2.10	Temperatura programada de dessorção de H ₂ O (TPD-H ₂ O)	57
4.2.11	Análises microscópicas	58
4.2.12	Análise química dos componentes: absorção atômica e espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado ICP-OES)	58
4.2.13	Cálculos computacionais	59
4.3	Resultados e discussão	60
4.3.1	Caracterização dos catalisadores de Cu, Zn e Al	60
4.3.2	Testes Catalíticos	71
4.3.3	Avaliação da energia de ativação necessária para a formação de vacâncias no ZnO na presença e ausência de Al	73
4.4	Observações	75
4.5	Conclusão	77
5	Os catalisadores de In₂O₃ e de ZrO₂ como alternativa para síntese de metanol a partir da hidrogenação do CO₂	79
5.1	Introdução	79
5.2	Metodologia	81
5.2.1	Cálculos computacionais a partir da dinâmica molecular clássica	81
5.2.1.1	Elaboração dos arquivos de entrada para as simulações	82
5.2.1.2	Campo de força	84
5.2.1.3	Validação dos potenciais interatômicos do In ₂ O ₃ e ZrO ₂	85
5.2.1.4	Determinação do Coeficiente de difusão dos átomos em cada sistema	86
5.2.2	Preparo dos Catalisadores	87
5.2.2.1	Preparo do In ₂ O ₃	88
5.2.2.2	Preparo dos catalisadores de In ₂ O ₃ dopados: troca-iônica	88
5.2.2.3	Preparo do catalisador de In ₂ O ₃ dopado com Al: impregnação seca	90
5.2.2.4	Preparo dos catalisadores de In ₂ O ₃ dopados: impregnação úmida	90
5.2.2.5	Preparo do ZrO ₂	91
5.2.2.6	Preparo do ZnZrO ₂	91
5.2.3	Preparo dos catalisadores por mistura física	92
5.2.4	Testes catalíticos	92
5.2.5	Caracterização	93
5.2.5.1	Fisissorção de N ₂ pelo método BET (Brunauer, Emmett e Teller) e determinação do Volume de poro pelo método BJH (Barrett, Joyner e Halenda)	93
5.2.5.2	Análise de Fluorescência de Raios X (FRX)	93
5.2.5.3	Análise de Difração de Raios X (DRX)	94
5.2.5.4	Determinação de sítios básicos por Temperatura Programada de Dessorção de CO ₂ (TPD-CO ₂)	94
5.2.5.5	Determinação de sítios ácidos por Temperatura Programada de Dessorção de NH ₃ (TPD-NH ₃)	94
5.2.5.6	Análise de reação superficial à temperatura programada com H ₂ +CO ₂ (TPSR-H ₂ /CO ₂)	95
5.2.5.7	Análise de redução à temperatura programada com H ₂ (TPR-H ₂)	95

5.3	Resultados e discussão	96
5.3.1	testes catalíticos	96
5.3.2	Caracterização	100
5.3.2.1	Análise química, área específica e propriedades ácido e básicas	100
5.3.2.2	Difração de raios X	102
5.3.2.3	TPSR-CO ₂ /H ₂ - Reação à temperatura programada da reação reversa do deslocamento de água (RWGS)	104
5.3.2.4	Redução à temperatura programada	107
5.3.3	Cálculos computacionais: a dinâmica molecular clássica aplicada ao estudo de catalisadores de In ₂ O ₃ , ZrO ₂ e misturas de In ₂ O ₃ /ZrO ₂	109
5.3.3.1	Validação dos potenciais interatômicos	109
5.3.3.2	Estudo da difusividade do oxigênio nos sistemas com vacâncias de oxigênio, óxidos dopados e nas misturas físicas.	110
5.4	Observações	113
5.5	Conclusão	115
6	Considerações finais	116
7	Sugestões para trabalhos futuros	117
A	Apêndice A - Resultados experimentais complementares ao estudo dos catalisadores de Cu/ZnO/Al	137
B	Apêndice B - Metodologia dos cálculos computacionais para estudo dos catalisadores de Cu/ZnO/Al	139
C	Apêndice C - Informações complementares para os catalisadores de In₂O₃ e ZrO₂	141
C.0.1	Metodologia para a reação de desidrogenação do ciclohexano	141
C.0.2	Resultados complementares no estudo dos catalisadores de In ₂ O ₃ e ZrO ₂	141
D	Anexo- Artigo publicado	144

Lista de figuras

- Figura 2.1 Classificações do metanol de acordo com o tipo de produção. 22
- Figura 2.2 Fluxograma simplificado da síntese de metanol utilizando CO₂ capturado de gases de combustão e H₂ verde. Fonte:[43] 28
- Figura 2.3 (a)Valores calculados de conversão de CO₂ considerando metanol como produto principal;(b) Valores calculados de conversão de CO para metanol em diferentes pressões. Fonte:[44] 29
- Figura 2.4 (a)Valores calculados de conversão de CO₂ (X_{CO_2}); (b) valores calculados de ($S_{metanol}$). Condições para os cálculos: 50 bar e diferentes razões de H₂/CO₂ na faixa de temperatura de 150-350 °C. Fonte: [45] 30
- Figura 2.5 Desempenho dos catalisadores de CZA e CZG estudados por Cored et al. [62] para: (a) conversão de CO₂; (b) seletividade de metanol. CZG-ox se refere aos catalisadores com predomínio da fase ZnO dopada por Ga³⁺ e CZG-sp é o catalisador com formação da fase ZnGa₂O₄ 34
- Figura 2.6 Modelo da liga Cu-Zn^{δ+} em catalisadores de Cu/ZnO/Al₂O₃ conforme a descrição proposta por Behrens et al. [67] 36
- Figura 2.7 Modelo da liga Cu-Zn em catalisadores de Cu/ZnO/Al₂O₃ conforme a descrição proposta por Kuld et al. [68]. A distribuição de átomos de Zn é puramente didática e aleatória, nesse caso. 37
- Figura 2.8 a) Microfotografia das partículas de Cu com camadas de ZnO_x [71]; b) Modelo de catalisador de Cu/ZnO/Al, destacando a formação da camada de ZnO_x, conforme a descrição proposta por Lukenbein et al. [54]; c) descrição da camada de ZnO_x de estrutura grafítica [54] 37
- Figura 2.9 Modelo didático contendo partículas de ZnO na superfície do Cu⁰ em catalisadores de Cu/ZnO/Al₂O₃, conforme a descrição proposta por Kattel et al. [72] 38
- Figura 2.10 Esquema de ilhas de ZnO em um substrato de Cu⁰ proposto por Xu et al. [74] para discutir o papel do Al em catalisadores de Cu/ZnO/Al₂O₃. Adaptado de: [74] 39
- Figura 2.11 Resultados de conversão e seletividade para os catalisadores de Pt-In₂O₃ estudados por Han et al. [79] 41
- Figura 2.12 (a) Energia de ativação para a produção de metanol e CO utilizando catalisadores de In₂O₃ e Pd-In₂O₃ obtidos por coprecipitação (CP) e por impregnação seca (DI, *dry impregnation*); (b)modelo de catalisador esquematizado pelos autores. Fonte:[78] 41

Figura 2.13 (a) Desempenho dos catalisadores de In_2O_3 avaliados por Araújo et al. [80] na hidrogenação do CO_2 para metanol, sendo que FSP, WI, CP correspondem à pirólise, impregnação úmida e coprecipitação. 0,75Pd-MO se refere ao Pd nos óxidos ZrO_2 e In_2O_3	42
Figura 2.14 (a) Mecanismo de reação proposto para a formação de metanol a partir de catalisadores contendo Cu^0 e In_2O_3 . Fonte: Yao et al.[87]	44
Figura 2.15 Mecanismos de reação para síntese de metanol a partir da hidrogenação do CO_2 . (Fonte: [53])	45
Figura 2.16 Principais alvos de estudos em catalisadores de Cu/ZnO/Al	47
Figura 2.17 Principais alvos de estudo para o desenvolvimento de catalisadores de In_2O_3 e $\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ usados na hidrogenação do CO_2 para metanol	48
Figura 4.1 Esquema simplificado da metodologia de preparo dos catalisadores de Cu, Zn e Al	52
Figura 4.2 Esquema simplificado das etapas de pré-tratamento e reacional para os testes catalíticos empregando os catalisadores de Cu, Zn e Al	53
Figura 4.3 Representação esquemática das etapas para a determinação da área metálica superficial dos catalisadores CZ e CZA	56
Figura 4.4 Modelo proposto para o catalisador de Cu/ZnO a partir de diferentes perspectivas. As esferas representam: Cu (marrom), Zn (azul) e oxigênio (vermelho)	59
Figura 4.5 Difrátogramas dos precursores dos catalisadores CZ, CZA1.8, CZA3.8 e CZA5.8	61
Figura 4.6 Difrátogramas dos catalisadores reduzidos: CZ, CZA1.8, CZA3.8 e CZA5.8	62
Figura 4.7 Microfotografias das amostras (a)CZ e (b)CZA3.8; Perfis SAED das amostras (c)CZ e (d)CZA3.8; distribuição do tamanho de partículas para as amostras CZ a CZA3.8; média dos rotacionais calculadas para os catalisadores CZ e CZA3.8	64
Figura 4.8 Mapeamento por EDS das amostras (a-e) CZ e (f-k)CZA3.8	65
Figura 4.9 Espectros de XPS na região Cu 2p dos catalisadores oxidados (a) CZ; (b) CZA1.8; (c) CZA3.8; (d) CZA5.8.	65
Figura 4.10 Espectros de XPS na região Cu 3s dos catalisadores oxidados (a) CZ; (b) CZA1.8; (c) CZA3.8; (d) CZA5.8.	66
Figura 4.11 Espectros de XPS da região Zn 2p para os catalisadores oxidados	67
Figura 4.12 Perfis de TPSR- CO_2/H_2 dos catalisadores (a) CZ; (b) CZA1.8; (c) CZA3.8; (d) CZA5.8	68
Figura 4.13 Perfis de TPD- H_2O dos catalisadores CZ, CZA1.8, CZA3.8 e CZA5.8	69
Figura 4.14 Quantidade de H_2 e CO formada por TPD- H_2O e TPSR- CO_2/H_2 , respectivamente, para os catalisadores CZ e CZA	70

Figura 4.15 Taxa de geração de metanol (r_{CH_3OH}) e taxa de consumo de CO_2 (r_{CO_2}) dos catalisadores de CZ, CZA1.8, CZA3.8 e CZA5.8 obtidos nas seguintes condições: 270 °C, 50 bar e razão molar $H_2/CO_2=3/1$.	72
Figura 4.16 Gráfico de Arrhenius obtido a partir das taxas de formação de produtos na faixa de 200-300 °C, 50 atm e razão $H_2/CO_2=3/1$	73
Figura 4.17 Energias de formação de vacâncias de oxigênio calculadas por DFT para o sistema Cu/ZnO	74
Figura 4.18 Energias de formação de vacâncias de oxigênio calculadas por DFT para o sistema Cu/ZnO/Al	75
Figura 4.19 Variação do volume da célula do ZnO com a variação do teor de Al	76
Figura 5.1 Representação da célula unitária do In_2O_3 . Adaptado de: [170]	82
Figura 5.2 Representação de uma célula unitária da ZrO_2 monoclinica. As esferas amarelas representam as espécies de Zr, as esferas rosa-escuro representam o O de coordenação 3 e as esferas rosa claro representam o segundo tipo de O, com coordenação 4.	83
Figura 5.3 (a) Supercélula 3x3x3 do In_2O_3 ; (b) supercélula 5x5x5 do ZrO_2 ; (c) Modelo de $ZrO_2(111)$ sobre $In_2O_3(111)$; (d) Modelo de $In_2O_3(111)$ sobre $ZrO_2(111)$;	83
Figura 5.4 Esquema simplificado da síntese de catalisadores de M- In_2O_3 por troca iônica)	89
Figura 5.5 Esquema simplificado das etapas de pré-tratamento e reacional para os testes catalíticos empregando os catalisadores de In_2O_3 e de ZrO_2	93
Figura 5.6 taxas de consumo de CO_2 e de formação de metanol para os catalisadores de Pt- In_2O_3 com 0, 0,2% e 0,6% atômico de Pt, a 270 °C, 50 atm e razão molar de $H_2/CO_2=3/1$	97
Figura 5.7 taxas de consumo de CO_2 e de formação de metanol para os catalisadores ZrO_2 e $ZnZrO_2$, 50atm e razão molar de $H_2/CO_2=3/1$	98
Figura 5.8 taxas de consumo de CO_2 ($-r_{CO_2}$), de formação de metanol (r_{CH_3OH}) e CO (r_{CO}) para os catalisadores: (a) preparados por mistura física; (b) In_2O_3 , 0,6 Pt-In e $ZnZrO_2$. Condições dos testes: 50 atm, 270 °C e razão molar de $H_2/CO_2=3/1$	99
Figura 5.9 Difratogramas dos catalisadores oxidados: In_2O_3 , ZrO_2 , $6ZnZrO_2$, 0,6Pt-In e 0,6Pt-In-ZnZr	103
Figura 5.10 Perfis obtidos por TPSR para os catalisadores (a) ZrO_2 ; (b) $6ZnZrO_2$; (c) 0,6Pt-In e (d) 0,6Pt-In-ZnZr	106
Figura 5.11 Perfis obtidos por TPR- H_2 para os catalisadores a base de In_2O_3 (a) e de ZrO_2 (b)	107
Figura 5.12 Linhas de trajetória do oxigênio quando ocorre a substituição do In^{3+} do In_2O_3 por: (a) Zr^{4+} (b) Pt^{2+}	111
Figura 5.13 gradiente de energia potencial para os átomos de oxigênio:(a) $ZrO_2(111)/In_2O_3(111)$;(b) $In_2O_3(111)/ZrO_2(111)$	113

Figura A.1 Microfotografias em alta resolução (HRTEM) das amostras (a,b) CZ e (c,d) CZA3.8	138
Figura C.1 Perfis obtidos por TPD-NH ₃ para os catalisadores: ZrO ₂ , 6ZnZrO ₂ , 0,6Pt-In e 0,6Pt-In-ZnZr	142
Figura C.2 Perfis obtidos por TPD-CO ₂ : In ₂ O ₃ , ZrO ₂ , 6ZnZrO ₂ , 0,6Pt-In e 0,6Pt-In-ZnZr	143

Lista de tabelas

Tabela 2.1	Propriedades físicas do metanol	21
Tabela 2.2	Composição de alguns catalisadores de Cu/ZnO/Al ₂ O ₃ usados por diferentes empresas para a síntese de metanol a partir do gás de síntese	25
Tabela 2.3	Exemplo de catalisadores a base de Cu investigados para a síntese de metanol a partir da hidrogenação do CO ₂	35
Tabela 4.1	Massa de precursor utilizada para cada 1 g de catalisador preparado	52
Tabela 4.2	Propriedades de textura, área metálica de Cu e composição química dos catalisadores CZ e CZA	60
Tabela 4.3	Quantidade de fases presentes nos precursores dos catalisadores CZ e CZA, determinadas pelo método de refinamento de Rietveld, onde Aur é a auricalcita, Ml é a malaquita de zinco e Hd se refere à fase tipo hidrotalcita (Zaccgnaita)	60
Tabela 4.4	Parâmetros de rede cristalina, % de fases e tamanho de cristalito para as amostras CZ e CZA, calculados pelo método de refinamento Rietveld	62
Tabela 4.5	Propriedades ácido-básicas de catalisadores à base de Cu/ZnO: sítios ácidos de força fraca (A _w), média e forte (Am+s) determinados por TPD-NH ₃ ; locais de força básica fracos (B _w), médios e fortes (B _{m+s}) determinados por TPD-CO ₂	71
Tabela 4.6	Massa de catalisador (W), vazão volumétrica da mistura H ₂ /CO ₂ na alimentação (F _r), conversão de CO ₂ (X _{CO₂}), seletividade de metanol e tempo de residência (R _t) nas condições: 270 °C, 50 atm and H ₂ /CO ₂ =3/1	72
Tabela 5.1	Parâmetros do potencial interatômico de Buckingham para descrever os sólidos In ₂ O ₃ , In ₂ O ₃ com defeitos substitucionais, ZrO ₂ e o modelo de mistura física.	85
Tabela 5.2	Sais precursores para cada elemento dopante	90
Tabela 5.3	Massa de precursor de Pt utilizada para o preparo dos catalisadores de Pt-In ₂ O ₃ com diferentes teores de Pt	91
Tabela 5.4	Nomenclatura utilizada para os catalisadores obtidos via mistura física	92
Tabela 5.5	<i>Screening</i> de catalisadores, em termos de taxas, realizado nas condições de 270 °C, 50 atm e razão molar H ₂ /CO ₂ =3/1 e 400 mg de amostra	96
Tabela 5.6	Conversão de CO ₂ (X _{CO₂}), Seletividades de metanol, CO e CH ₄ (S _{CH₃OH} , S _{CO} e S _{CH₄} , respectivamente) e balanço de carbono obtidos a partir do <i>screening</i> dos catalisadores obtidos por mistura física, realizado nas condições de 270 °C, 50 atm, razão molar H ₂ /CO ₂ =3/1 (10 mLmin ⁻¹) e 400 mg de amostra	98
Tabela 5.7	Percentuais atômicos de Pt e Zn nos catalisadores	100
Tabela 5.8	Propriedades texturais dos catalisadores	100

Tabela 5.9	Quantidade de sítios ácidos fracos (A_s), médios (A_m) e fortes (A_s) determinados por TPD-NH ₃	101
Tabela 5.10	Quantidade de sítios básico fracos (B_s), médios (B_m) e fortes (B_s) determinados por TPD-CO ₂	102
Tabela 5.11	Parâmetros das fases cristalinas obtidos pelo método de refinamento de Rietveld para as amostras de catalisadores oxidadas	103
Tabela 5.12	Quantidade de CO gerado via TPSR-CO ₂ /H ₂ e temperatura do pico de CO para os catalisadores In ₂ O ₃ , 0,6Pt-In ₂ O ₃ , ZrO ₂ , ZnZrO ₂ e 0,6Pt-In-ZnZr reduzidos	105
Tabela 5.13	Valores de áreas normalizados obtidos pela análise de TPR-H ₂	108
Tabela 5.14	Comparação dos dados simulados com resultados experimentais e teóricos da literatura para a validação do potencial interatômico do In ₂ O ₃	109
Tabela 5.15	Energias de difusão do O ²⁻ para os sistemas ZrO ₂ e In ₂ O ₃ com defeitos	110
Tabela 5.16	Energia de difusão do O ²⁻ para cada modelo de mistura física investigado	112
Tabela A.1	Percentual de fases obtidos a partir do refinamento do Rietveld para as amostras de catalisadores CZ e CZA reduzidos	137
Tabela A.2	Taxa de formação de CO para os catalisadores nas condições: 270 °C, 50 atm e razão H ₂ /CO ₂ =3/1	137
Tabela C.1	Conversão de CO ₂ (X_{CO_2}), Seletividades de metanol, CO e CH ₄ (S_{CH_3OH} , S_{CO} e S_{CH_4} , respectivamente) e balanço de carbono obtidos a partir do <i>Screening</i> de catalisadores, realizado nas condições de 270 °C, 50 atm, razão molar H ₂ /CO ₂ =3/1 e 400 mg de amostra	142

Lista de Abreviaturas

ASE – *Atomic Simulation Environment*

BET – Método de Brunauer, Emmett, Teller

BFGS – Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shano

BJH – Método de Barret, Joyner e Halenda

DFT– Teoria do Funcional da densidade

DRX – Difração de Raios X

EDS – *Energy-dispersive X-ray spectroscopy* FRX – Fluorescência de raios x

FSP – *Flame spray pyrolysis*

HRTEM – *High-Resolution Transmission Electron Microscopy*

ICP-OES – Espectrometria de Emissão Óptica por Plasma Acoplado

INT - Instituto Nacional de Tecnologia

LACAT- Laboratório de Catálise

LAMMPS - *Large-scale Atomic Molecular Massively Parallel Simulator*

MSD– *mean squared displacement*

PBE– Perdew-Burke-Ernzerhof

QE–*Quantum Espresso*

RWGS – *Reverse water gas shift*

SAED – *Selected area diffraction* SMSI – *Strong metal-support interaction*

STEM – *scanning transmission electron microscopy*

TEM - *Transmission electron microscopy*

TPD – Dessorção à temperatura programada

TPR – Redução à temperatura programada

WGS– *Water gas shift*

XPS - *X-ray photoelectron spectroscopy*

"(...)E o visível veio a existir das coisas que não aparecem."

, Hebreus 11.3(b).

1

Introdução

As mudanças climáticas promovidas principalmente pelas elevadas concentrações de CO_2 na atmosfera têm favorecido o desenvolvimento e aprimoramento de processos que promovem a captura e a valorização desse gás [1, 2]. O CO_2 pode ser considerado uma matéria prima alternativa e de baixo custo para a síntese de uma variedade de compostos químicos como, por exemplo, o metanol [3, 4]. Esse álcool, por sua vez, é uma molécula plataforma capaz de gerar diversos compostos de interesse para a Indústria Química, tais como formaldeído, olefinas, ácido acético, entre outros. Industrialmente, os processos convencionais de produção de metanol utilizam fontes fósseis como matérias primas e empregam catalisadores compostos de Cu, Zn e Al, (CZA) ou seja, $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ [5]. Atualmente, esse mesmo sistema catalítico tem sido sugerido para a produção de “metanol verde”, isto é, para a hidrogenação do CO_2 [6]. Vale destacar que, estudos recentes têm buscado novos catalisadores para essa síntese, como por exemplo, aqueles compostos de In_2O_3 e ZrO_2 .

A síntese de metanol pela hidrogenação do CO_2 apresenta parâmetros termodinâmicos pouco favoráveis à formação de metanol e uma cinética que pode ser fortemente prejudicada pela presença de água no meio reacional [7].

Diversos pesquisadores vem trabalhando, buscando superar tais barreiras. Por exemplo, Dasireddy et al. [8] demonstram que o método de preparo de catalisadores de Cu/ZnO/Al tem um efeito significativo nas propriedades físico-químicas e, conseqüentemente, no desempenho do catalisador na síntese de metanol. Outros estudos têm investigado o efeito de promotores como por exemplo o ZrO_2 , SiO_2 [9] ou até mesmo estruturas dopadas com grafeno [10] em catalisadores CZA.

De fato, a definição clara dos sítios catalíticos envolvidos na síntese do metanol ainda se encontra em debate. Isso dificulta o aprimoramento desse sistema catalítico. No entanto, há uma "conformidade" com relação à composição destes sítios ativos, ou seja, esses estariam presentes nas fases Cu^0 e no ZnO . Já a Al seria responsável pela estabilização térmica do sistema. A possibilidade do Al vir a contribuir no comportamento catalítico do CZA, praticamente, não é considerada. A questão que se coloca é a seguinte: seria o Al apenas um promotor estrutural ou haveria ainda outros efeitos promovidos

por ele nos catalisadores de CZA, contribuindo para um melhor desempenho na reação?

Por outro lado, os catalisadores de In_2O_3 ou de $\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ têm se destacado como promissores para a síntese de metanol via hidrogenação do CO_2 . A formação de vacâncias de oxigênio bem como a forte interação entre In_2O_3 e ZrO_2 são sugeridos como efeitos que promovem a formação desse álcool [11]. Contudo, o real papel das vacâncias e um melhor entendimento da interação entre In_2O_3 e ZrO_2 ainda não estão bem descritos na literatura. Alguns autores têm proposto que o uso de metais suportados em In_2O_3 , como por exemplo Pd [12], Ni [13], Rh [14], Pt [15] e Au [16] favorecem a dissociação de H_2 . Além disso, o uso de catalisadores do tipo M- $\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$, onde "M" é um metal adicionado, tem surgido como forma de favorecer a dissociação do H_2 , mas também promover a formação de defeitos, fruto da interação entre In_2O_3 e o ZrO_2 .

Nesse sentido, a presente tese tem como objetivos: (i) estudar os catalisadores de Cu/ZnO/Al, destacando o papel do Al na formação de metanol e (ii) investigar catalisadores a base de In_2O_3 e ZrO_2 de forma a descrever a interação entre estes óxidos e o papel de promotores em ambos os óxidos.

Sendo assim, esta tese encontra-se dividida em 6 capítulos. O presente capítulo fez uma breve apresentação do conteúdo que será abordado. O Capítulo 2 é relativo à revisão bibliográfica e aborda os seguintes tópicos: propriedades do metanol, descrição dos processos de produção de metanol, a termodinâmica da reação, os catalisadores utilizados, mecanismos propostos e considerações sobre a catálise heterogênea e sua relação na síntese de metanol verde. No capítulo 3 são apresentados os objetivos da tese. O Capítulo 4 analisa o papel do Al no catalisador a base de Cu, ZnO e Al no contexto da reação de geração de metanol a partir de CO_2 . Já o Capítulo 5 aborda os catalisadores a base de In_2O_3 e misturas de In_2O_3 com ZrO_2 . As considerações finais são apresentadas no Capítulo 6 e no Capítulo 7 são propostas sugestões para futuros trabalhos abordando a temática da tese. Finalmente, são apresentadas as referências que embasaram todo o estudo e um artigo científico publicado.

2

Revisão Bibliográfica

2.1

Metanol: propriedades e aplicações

O metanol (ou metil-álcool) é um álcool primário de fórmula CH_3OH . Nas condições normais de temperatura e pressão, se apresenta como um líquido incolor, de alta volatilidade e polaridade, sendo solúvel em água e em muitos outros solventes orgânicos [17]. Devido ao seu ponto de ebulição (aproximadamente $65\text{ }^\circ\text{C}$) ele pode ser considerado um composto de fácil armazenamento e transporte em condições atmosféricas, o que o torna ainda mais atrativo para a indústria química [17]. Na Tabela 2.1 são representadas algumas das principais propriedades do metanol.

Tabela 2.1: Propriedades físicas do metanol

Property	Unidade	Valor	Referência
Massa molar	g/mol	32,0	
ponto de ebulição	K	337,8	[18]
ponto de fusão	K	175,3	[18]
Densidade	Kg/m^3	786,7	[18]
Pressão crítica	MPa	8,1	[18, 19]
Temperatura crítica	K	513	[18, 19]
Polaridade (água 100)	K	76,2	[19]

O metanol possui uma densidade energética de $22,7\text{MJ}/\text{Kg}$ (a $298,15\text{K}$), sendo um promissor composto para armazenamento de energia renovável através das suas ligações químicas [20]. Recentemente, essa *commodity* tem sido apontada como um combustível alternativo para o setor marítimo, principalmente devido à sua baixa emissão de gases poluentes como CO , hidrocarbonetos e NO_x , quando comparado aos tradicionais combustíveis [21, 22]. Embora não seja considerado para uso direto como combustível para a aviação, o metanol é um produto intermediário na produção de combustíveis renováveis desse setor a partir de processos conhecidos como “Power-to-liquid” (PtL), levando à produção de hidrocarbonetos com baixa emissão de gases do efeito estufa, quando comparado a outros processos de produção de combustíveis [22].

Esse álcool, conforme citado na introdução, é também capaz de gerar diversos compostos relevantes para a Indústria Química, tais como formaldeído, olefinas, ácido acético, entre outros.

Atualmente, esse álcool primário pode ser classificado em cinco tipos de acordo com sua forma de produção [23]. São eles: "*Brown*", "*Gray*", "*Blue*", "*Bio*" e "*E-metanol*". Uma diferenciação básica desses produtos é apresentada na Figura 2.1

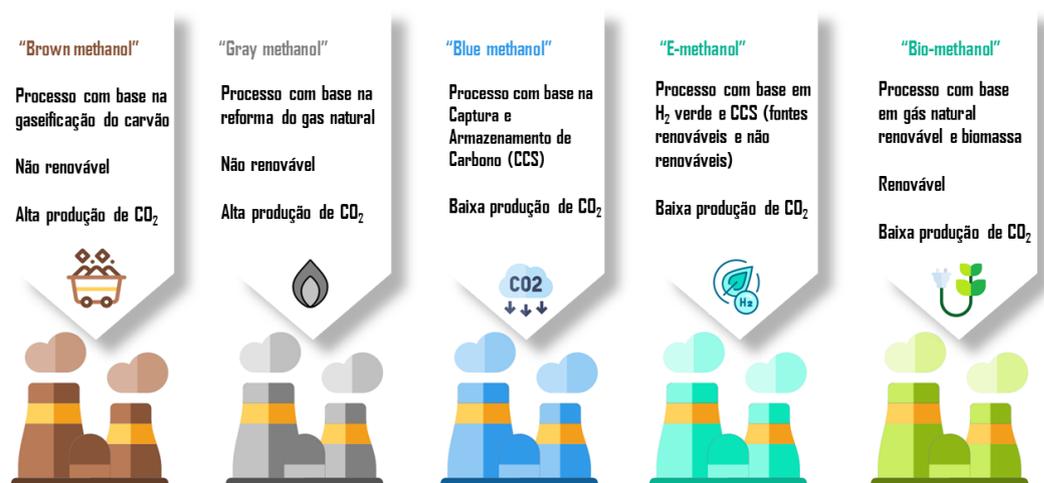


Figura 2.1: Classificações do metanol de acordo com o tipo de produção.

Metanol não renovável (metanol "*Brown*" e "*Gray*") ainda é o produto que lidera a produção global, tendo como matérias primas básicas do processo o carvão e o gás natural. Contudo, com o desenvolvimento de tecnologias para processos sustentáveis e os avanços na produção de H₂ verde, gerado pela dissociação da H₂O, é esperado que os custos de produção do metanol sustentável decaiam aproximadamente 39% até 2050, tornando sua produção mais competitiva com relação ao metanol não sustentável [24].

Considerando a importância do metanol para a Indústria Química e a que este composto poderá vir ter na área de energia, fica evidenciada a necessidade de se investir em rotas sustentáveis de produção, contribuindo assim para uma economia mais verde.

2.2

Produção Industrial de metanol: um breve histórico e descrição do processo

Um dos processos mais antigos de produção de metanol citados na história mundial é a partir da pirólise da madeira. Contudo, a obtenção

desse produto de forma pura veio a ocorrer apenas em 1661, a partir da técnica de destilação usada por Robert Boyle [25]. Com o passar dos anos, o interesse pela produção industrial desse álcool se tornou crescente, até que em 1923 os alemães registraram a primeira patente do processo para a produção industrial de metanol (conhecido como “Processo BASF”). O processo utilizava como matéria prima o gás de síntese (uma mistura de gases contendo majoritariamente CO, H₂ e pequenas quantidades de CO₂). Esse processo empregava catalisadores de Cr₂O₃-ZnO [26], temperaturas na faixa de 300-400°C e pressões muito mais elevadas, entre 250-350 atm [27]. A seguir, foram desenvolvidos processos que utilizavam o sistema Cu-Zn como catalisador, empregando temperaturas e pressões mais baixas. Nos anos 70, o Al foi adicionado a formulação destes catalisadores e a síntese do catalisador passava pela formação de hidrotalcitas.

Atualmente, a produção de metanol ainda utiliza fontes fósseis como principal matéria prima. O gás de síntese utilizado como reagente é, geralmente, produzido a partir da reforma do gás natural ou pela gaseificação do carvão, sendo a produção desse gás a primeira etapa da produção de metanol [27, 28]. De uma forma geral, os processos industriais de produção de metanol já são bem estabelecidos e compreendem três etapas básicas [25]:

1. A produção do gás de síntese;
2. A conversão do gás de síntese nos reatores para a formação de metanol;
3. A separação dos produtos (por destilação);

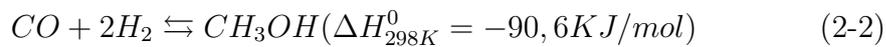
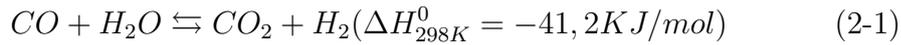
2.2.1

A conversão do gás de síntese nos reatores para a formação de metanol

Conforme citado acima, a segunda etapa nos processos industriais para a produção de metanol é a conversão do gás de síntese em álcool. Embora o metanol possa ser produzido em fase líquida e em fase vapor, a segunda é preferida por questões operacionais [28]. O processo de produção de metanol é classificado de acordo com a pressão utilizada. De acordo com Palma et al. [26] os processos se classificam em: alta pressão (250–300 bar), média pressão (100–250 bar) e baixa pressão (50–100 bar) [26]. Os processos a baixa pressão têm sido mais utilizados pois, oferecem como algumas vantagens menores custos de investimento e produção e maior experiência operacional nas indústrias.

Com relação à forma de operação, os reatores podem operar de forma adiabática ou isotérmica [25, 26]. Os principais processos industriais como o Syntex (adiabático) e o Lurgi (isotérmico – da Air Liquid) operam com temperaturas na faixa de 220-270 °C e pressões que podem variar de 50-100 bar, sendo ambos classificados como processos de baixa pressão [17, 26]. É

importante destacar que muitos processos industriais utilizados atualmente se diferem, principalmente, pelo design do reator e o tipo de catalisador a ser utilizado [25]. Entretanto, independente do processo, a síntese de metanol a partir do gás de síntese envolve três principais reações exotérmicas que podem ocorrer simultaneamente nos reatores. Uma é a WGS (*water gas shift*), representada na equação 2-1 e as outras são as de síntese do metanol, conforme as equações 2-2 e 2-3 [17, 29, 30]:



Nesse sentido, é evidente que um dos desafios industriais envolvidos nessa reação é o controle da temperatura na etapa de conversão, visto que todas as reações envolvem a liberação de calor [31]. Por isso, muitos processos atuais têm buscado reatores mais apropriados e reutilizado esse calor liberado para fornecer energia para etapas adjacentes. Atualmente, com o aperfeiçoamento tecnológico nas unidades de conversão, desenvolvimento de catalisadores mais eficientes e a busca pela redução do consumo energia, o metanol é produzido a partir do gás de síntese com uma eficiência energética superior a 70% e em temperaturas e pressões mais baixas do que os primeiros processos propostos [25].

Na síntese do metanol, é necessário utilizar catalisadores que sejam ativos, estáveis nas condições de operação aplicadas e seletivos, visto que reações paralelas indesejadas podem ocorrer, como por exemplo, a metanação do CO_2 [5]. A partir dos anos 50, com a produção de gás de síntese de maior pureza, os catalisadores a base de Cu passaram a ser os mais utilizados nos processos, principalmente os de Cu/ZnO/Al₂O₃. E assim têm sido até os dias atuais [17, 32]. É importante destacar que, embora sejam os mais utilizados comercialmente, esses catalisadores são sujeitos a desativação e sinterização [5], por isso, têm sido alvo constantemente de pesquisas visando seu aperfeiçoamento e otimização.

As proporções de cada componente no catalisador bem como o método de preparo variam de acordo com o fornecedor e afetam o desempenho na reação [25]. Por exemplo, Kang et al. [33] verificaram que catalisadores com menos de 40% em massa de CuO apresentavam um decréscimo no rendimento

de metanol sob condições industriais, possivelmente por possuírem menos sítios catalíticos disponíveis nessas condições. Para Ladebeck et al. [34] os catalisadores comerciais com proporção de CuO de 63% (em massa) são considerados adequados ao processo.

Na Tabela 2.2 são apresentadas algumas composições dos catalisadores oxidados usados comercialmente por diferentes empresas do setor. Como pode ser verificado, não há uma composição padrão para esses catalisadores industriais. Por isso, alguns estudos têm investigado mais detalhadamente esse catalisador e promovido modificações na composição desses materiais em busca de um melhor desempenho catalítico. Esse será um assunto a ser discutido mais profundamente nos tópicos a seguir.

Tabela 2.2: Composição de alguns catalisadores de Cu/ZnO/Al₂O₃ usados por diferentes empresas para a síntese de metanol a partir do gás de síntese

Compania	%m CuO	%m ZnO	%m Al ₂ O ₃	Referência
Johnson Matthey	10-80	20-90	5-60	[35]
Haldor Topsøe	>55	21-25	8-10	[36]
Süd-Chemie A.G.	63	27	10	[34]
Dupont	50	19	31	[33]
United Catalysis	62	21	7	[33]
BASF	32	42	26	[33]
Hyundai Heavy Industries Co.	40-60	20-35	5-40	[33]

Em resumo, neste tópico discutimos conceitos básicos relacionados à produção industrial de metanol. Atualmente, o processo industrial é bem amadurecido e os processos classificados como de baixa pressões têm ganhado a preferência no setor. Embora existam diferentes tipos de matérias primas que possam ser utilizadas para a produção dessa *comodity*, a síntese de metanol na indústria atual ainda é bastante dependente de fontes fósseis, principalmente o carvão e o gás natural. Contudo, é importante destacar que os processos que utilizam fontes renováveis, como por exemplo a biomassa, e que explorem a captura e hidrogenação do CO₂ têm caminhado rumo à se tornar uma realidade industrial [37]. Uma breve discussão sobre a produção de metanol sustentável é apresentada a seguir, com destaque para a utilização do CO₂ e H₂ na produção desse álcool.

2.3

Rotas sustentáveis de produção de metanol: a hidrogenação do CO₂

Metanol pode ser produzido a partir de diversas fontes, dentre elas, o CO₂ capturado das emissões industriais e H₂ obtido a partir da eletrólise da água (H₂ verde). Quando produzido a partir dessas fontes ele é chamado

de "e-metanol" e seu processo de produção é considerado de baixa emissão de carbono (vide Figura 2.1). Atualmente, a síntese de metanol a partir da hidrogenação direta do CO₂ enfrenta como principal barreira o custo de produção [23]. Porém, como uma vantagem, a produção do e-metanol não necessita de uma planta de processamento específica, ou seja, é possível utilizar os reatores, catalisadores e instalações existentes para produzir o metanol verde [21]. Embora represente uma parcela muito pequena da produção mundial de metanol, o metanol verde já tem sido produzido comercialmente desde 2012, cuja primeira planta de produção industrial opera usando energia geotérmica para a etapa de eletrólise na obtenção de H₂ [31]. De acordo com Kang et al. [21], o processo de produção de e-metanol é composto basicamente pelas três etapas descritas nos tópicos 2.3.1, 2.3.2 e 2.3.3.

2.3.1

Produção do H₂ verde (e-H₂)

A eletrólise da água é uma das principais rotas viáveis de produção de H₂ sustentável. Ela se refere a um processo eletroquímico que tem como produtos H₂ (formado no catodo) e O₂ (formado no anodo), conforme a reação global do processo (equação 2-4) [38].



Em geral, H₂ verde é produzido empregando eletrólitos alcalinos que, por possuírem um custo mais acessível, têm sido os mais utilizados [21, 39]. Para que todo o processo seja sustentável é preciso que energia renovável como, por exemplo, solar, eólica e geotérmica, sejam a fonte de eletricidade utilizada para a produção de H₂. A escolha do tipo de energia a ser empregada é um fator crucial, uma vez que o custo total da produção do H₂ depende fortemente do custo da energia elétrica renovável utilizada [21].

2.3.2

Captura e purificação do CO₂

O CO₂ a ser utilizado como matéria prima na obtenção de metanol sustentável pode ser obtido a partir de duas fontes. A primeira se refere ao uso do CO₂ presente nas exaustões industriais, como as da indústria química e de geração de energia [40]. Em geral, esse tipo de CO₂ vem da queima de combustíveis fósseis, não podendo ser considerado sustentável [21]. Contudo, ao ser utilizado na produção de metanol, ao invés de liberado na atmosfera, o balanço total de carbono do sistema leva a um processo considerado de baixa

emissão de carbono, uma vez que o CO_2 proveniente das fontes fósseis será reutilizado para a produção de um composto de maior valor na indústria, a partir de um processo que, ao final, emitirá baixa quantidade de gases poluentes [21].

CO_2 pode também ser capturado diretamente da atmosfera ou obtido a partir de biomassa, como por exemplo, produzido em unidades fermentativas industriais, destilarias e até de resíduos sólidos orgânicos. Essa rota é bastante interessante, visto ser um CO_2 renovável. Uma vez capturado, o CO_2 precisa passar por um processo de separação e purificação. Essa etapa pode ocorrer a partir de diferentes técnicas físico-químicas de separação, o que pode envolver uso de membranas específicas, adsorção em sólidos, absorção em soluções líquidas, entre outras [41, 42].

2.3.3

Síntese de metanol

Para a conversão do CO_2 em metanol, primeiramente, esse gás é misturado ao H_2 proveniente da eletrólise da água, ainda sob pressão atmosférica. A mistura H_2/CO_2 formada é comprimida e direcionada para os reatores, onde ocorre a conversão catalítica para metanol. Nessa etapa, as condições de operação usadas, geralmente, são as mesmas dos processos convencionais: temperaturas entre 200-300 °C e pressões na faixa de 50-100 bar [43]. Os tradicionais catalisadores a base de $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ também são os mais utilizados. Contudo, ligeiras modificações têm sido realizadas nesses catalisadores para que possam suportar a elevada quantidade de água produzida na síntese direta de metanol a partir do CO_2 [21].

Assim como no processo convencional, a fração líquida contendo metanol cru produzido nos reatores é separada da fração gasosa contendo principalmente os gases não reagidos. Essa fração gasosa tem um pequeno percentual purgado e a maior parte é reciclada para os reatores. Em geral, dependendo das condições de pressão, temperatura, reciclo e catalisador utilizado, a seletividade de metanol do processo pode ser superior a 99% [43]. Por fim, o metanol cru é purificado, originando e-metanol de pureza mais elevada, em escala industrial.

A Figura 2.2 exibe um fluxograma simplificado do processo de síntese de metanol utilizando CO_2 proveniente de gases de combustão e H_2 verde.

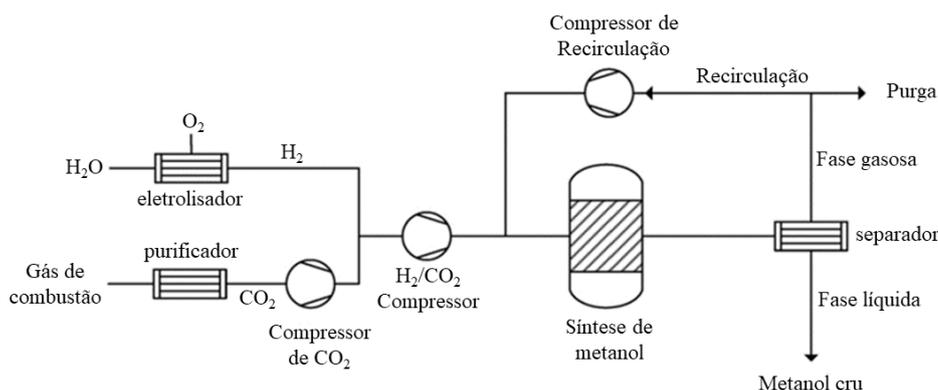


Figura 2.2: Fluxograma simplificado da síntese de metanol utilizando CO₂ capturado de gases de combustão e H₂ verde. Fonte:[43]

Sendo assim, como apresentado neste tópico, a conversão catalítica direta do CO₂ e H₂ para metanol é uma alternativa interessante para mitigar os impactos provocados pelo aumento das emissões de gases do efeito estufa, especialmente o CO₂. Embora ainda seja considerado de custo elevado comparado aos processos existentes, a possibilidade de utilizar as mesmas tecnologias de reatores e estruturas das plantas industriais convencionais bem como os avanços para a produção de H₂ via eletrólise da água têm tornado esse processo ainda mais viável e atrativo para uso comercial. É importante destacar que sendo o CO₂ uma molécula de elevada estabilidade termodinâmica, promover a sua conversão garantindo um elevado rendimento para metanol dependerá da otimização dos parâmetros de operação (temperatura, pressão, proporção do reagente, entre outros) e de catalisadores de elevada atividade, seletividade e estabilidade. Nesse contexto, a compreensão da termodinâmica da reação e os avanços nas pesquisas para otimização e desenvolvimento de catalisadores para a hidrogenação do CO₂ são de suma importância e serão o foco dos tópicos seguintes.

2.4

A termodinâmica da reação de hidrogenação do CO₂ para metanol

A compreensão da termodinâmica da reação é útil para prever, otimizar e desenvolver processos catalíticos de diferentes complexidades. Com relação à hidrogenação do CO₂ para metanol, duas principais reações competitivas devem ser consideradas: a síntese do metanol, dada pela equação 2-3 e a reação reversa de deslocamento da água (RWGS, *reverse water gas shift*) descrita na equação 2-5.



A primeira, síntese de metanol (equação 2-3) é exotérmica ($\Delta H^0(273K) = -49,5KJ/mol$) e apresenta redução de volume, sendo favorecida pelo aumento da pressão. Já a equação 2-5 é endotérmica ($\Delta H^0(273K) = 41,2KJ/mol$), sendo, assim, favorecida pelo aumento da temperatura [30]. Além disso, pode-se considerar também a formação de metanol a partir da RWGS, o qual é um processo exotérmico, cuja reação é representada pela equação 2-2 [30].

Diferentes condições de pressão, temperatura e composição dos reagentes têm sido avaliadas para melhor compressão da termodinâmica da reação. Jia et al. [44] demonstraram que conversões de CO_2 superiores a 90% podem ser obtidas com pressões acima de 50 bar em temperaturas de 100 °C até aproximadamente 250 °C (Figura 2.3(a)) [44]. Para fins de comparação, os autores também verificaram uma tendência similar quando metanol é produzido a partir de CO e H_2 , conforme representado na Figura 2.3(b).

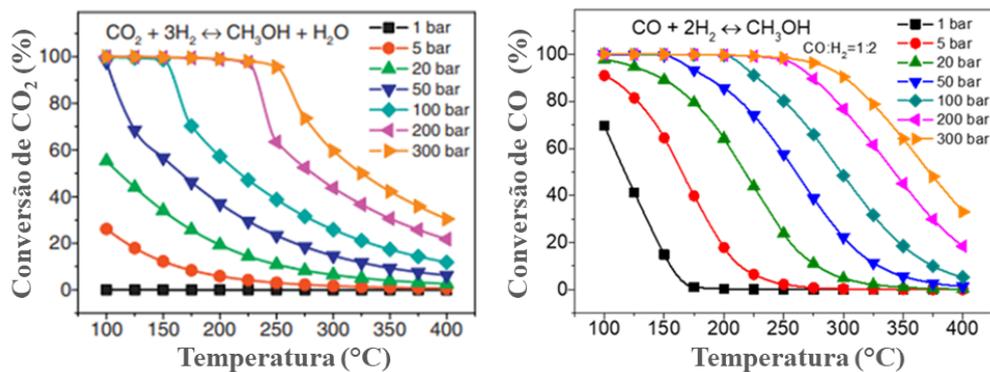


Figura 2.3: (a)Valores calculados de conversão de CO_2 considerando metanol como produto principal;(b) Valores calculados de conversão de CO para metanol em diferentes pressões. Fonte:[44]

Stangeland et al.[45] realizaram um estudo termodinâmico minucioso avaliando o efeito de algumas condições operacionais na síntese de metanol, dimetil éter (DME) e álcoois. Eles demonstraram que uma alternativa para aumentar a conversão de CO_2 em condições de equilíbrio é explorar a condensação e consecutiva remoção de metanol e H_2O , direcionando a reação no sentido de formação dos produtos [45]. De fato, Zachopoulos e Heracleous [46] haviam proposto por simulações termodinâmicas que a remoção *in-situ* da água condensada, em condições de 50 bar a 230 °C, provocava um aumento superior a 40% no rendimento de metanol. Sorventes sólidos como zeólitas para a remoção *in-situ* da água já têm sido estudados para melhorar a taxa de formação de CO e DME a partir do CO_2 [47, 48].

Contudo, a demonstração experimental dessa relação entre uso de sorventes e o aumento na seletividade de metanol no equilíbrio pela hidrogenação

do CO_2 ainda é bastante escassa. De acordo com Vu et al. [49], o uso desses sorventes traz algumas complexidades aos projetos dos reatores e etapas adicionais de regeneração que levam às limitações industriais, justificando a dificuldade de estudos nessa área.

A influência da razão H_2/CO_2 também é um fator a ser avaliado no estudo da termodinâmica da reação. Stangeland et al. [45] investigaram a variação de 1/2 até 10/1 na proporção H_2/CO_2 e ressaltaram a elevada sensibilidade da síntese do metanol à pressão parcial de H_2 pois, à medida que essa pressão aumenta, o equilíbrio é deslocado no sentido de formação dos produtos [45]. Dessa forma, o aumento da razão H_2/CO_2 favoreceu a conversão de CO_2 para todos os valores de pressão avaliados pelos autores (10, 30, 50 e 100 bar). Prachumsai et al. [50] também observaram que, em pressões de 1-10 bar, o aumento da razão H_2/CO_2 de 2/1 para 4/1 melhorou significativamente o rendimento para metanol, considerando temperaturas entre 150-250 °C.

Porém, para temperaturas superiores a 300 °C os efeitos causados pelas diferentes proporções de H_2/CO_2 foram pouco significativos, possivelmente devido ao favorecimento da RWGS em temperaturas mais elevadas [50]. É importante destacar que, para propor uma razão adequada H_2/CO_2 para a síntese de metanol a partir da hidrogenação do CO_2 deve-se considerar o custo do processo, uma vez que quanto maior a razão utilizada, maiores quantidades de H_2 serão requeridas e, portanto, pode encarecer o custo para a produção do metanol. Assim, alguns autores têm sugerido a razão 3/1 como adequada para o processo sob condições industriais de pressão (50-100 bar) e temperatura (150-350 °C) [45]. A Figura 2.4 (a) exibe graficamente a relação entre seletividade de CO , temperatura e razão H_2/CO_2 e a Figura 2.4(b) representa a relação entre a seletividade de metanol, a temperatura e as razões de H_2/CO_2 .

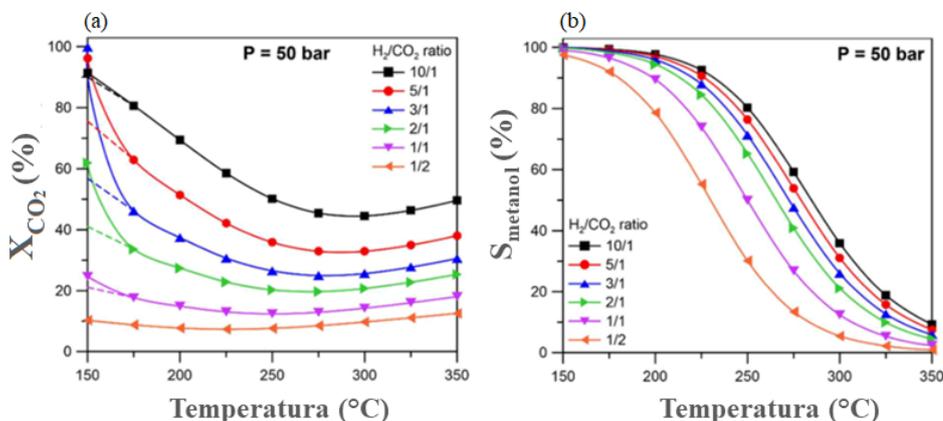


Figura 2.4: (a) Valores calculados de conversão de CO_2 (X_{CO_2}); (b) valores calculados de (S_{metanol}). Condições para os cálculos: 50 bar e diferentes razões de H_2/CO_2 na faixa de temperatura de 150-350 °C. Fonte: [45]

É válido destacar que as linhas pontilhadas na Figura 2.4 representam os resultados obtidos quando considerado apenas a fase gasosa, enquanto as linhas cheias consideram a formação e remoção dos produtos na fase líquida.

Uma alternativa para superar as limitações termodinâmicas e favorecer economicamente a síntese de metanol é através do reciclo dos gases não convertidos [51]. Diferentes autores têm demonstrado que a razão de reciclo de gases não convertidos pode favorecer significativamente a conversão de CO_2 e seletividade para metanol em condições de equilíbrio [52, 51]. Fornero et al. [52] demonstraram que tanto a conversão de CO_2 quanto a seletividade para metanol apresentam uma tendência de crescimento constante com o aumento da razão de reciclo dos gases não convertidos e de CO (para razões de $\text{H}_2/\text{CO}_2=3$) [52]. É importante destacar que elevadas taxas de reciclo podem ser custosas economicamente para o processo [45]. Por isso, Stangeland et al. [45] investigaram a razão de reciclo necessária no equilíbrio termodinâmico para que houvesse 99% de conversão de CO_2 e verificaram que pressões mais elevadas e maior razão H_2/CO_2 (por exemplo 5/1), podem favorecer a obtenção de metanol com baixas taxas de reciclo.

Em resumo, a formação de metanol pela hidrogenação direta do CO_2 é fortemente limitada pela termodinâmica [53]. Nesse sentido, é entendido que pressões elevadas e temperaturas mais baixas seriam condições mais apropriadas para a formação de metanol via hidrogenação do CO_2 [30]. Além disso, a escolha adequada das proporções dos reagentes é um fator importante a ser considerado nos estudos envolvendo a hidrogenação do CO_2 para formação de álcoois. O uso de sorventes para remoção *in-situ* de fases condensadas bem como o uso de reciclo de gases não reagidos são fatores que podem favorecer a seletividade de equilíbrio do metanol, mas possuem como desvantagens a necessidade de reatores de designs apropriados e sistemas com complexidades maiores, os quais não serão considerados na presente pesquisa.

2.5

Os catalisadores a base de cobre para a síntese de metanol a partir da hidrogenação do CO_2

Atualmente, os catalisadores a base de cobre têm sido os mais utilizados para a síntese de metanol a partir da hidrogenação do CO_2 , principalmente o Cu/ZnO/Al. Contudo, esses catalisadores estão sujeitos a desativação e seletividades relativamente inferiores comparadas ao processo convencional, pois tendem a favorecer a formação de CO pela RWGS e podem ter a interação Cu-ZnO fortemente afetada pela grande quantidade de água formada no processo [54]. Por isso, alguns autores têm buscado preparar catalisadores

a base de Cu utilizando composições e métodos de preparo diferenciados, suportes mais porosos e de maior área específica e uso de diferentes promotores na busca de obter catalisadores que sejam ainda mais ativos, estáveis e seletivos para a síntese de metanol a partir da hidrogenação de CO₂.

Nesse contexto, Gao et al. [55] prepararam catalisadores de Cu, Zn, Al e Zr por um típico método de coprecipitação a partir de sais de nitrato. Eles verificaram a influência do teor de Al na formação do precursor e no desempenho do catalisador para a hidrogenação do CO₂. Eles investigaram teores de 16-32 % mol de Al e, de acordo com os autores, teores de Al maiores de 22,5% mol favorecem a formação da fase pura do precursor hidrotalcita. Além disso, quando no preparo dos precursores houve a formação de duas fases, a hidrotalcita e malaquita, o desempenho do catalisador obtido foi inferior ao que formou apenas a fase hidrotalcita. Interessantemente, a conversão de CO₂ e seletividade de metanol aumentaram com o aumento do teor de Al, passando por um máximo em 27,9% mol de Al, o que correspondeu a 25,9% de CO₂ convertido e 61,3% de seletividade para metanol (523 K e 5 MPa). Esse comportamento foi atribuído pelos autores como uma consequência da formação de uma fase pura de hidrotalcita no precursor e melhor dispersão de Cu na superfície [55].

Contribuindo para a discussão, Xiao et al. [56] empregaram o método de coprecipitação seguido de um tratamento hidrotérmico para o preparo de catalisadores contendo Cu, Zn, Al e Zr. Eles investigaram a influência do pH durante o preparo dos precursores e como os diferentes precursores formados afetavam o desempenho catalítico na hidrogenação do CO₂ para metanol. Os resultados mostraram que para pH entre 6-7, a fase de precursor predominante foi a malaquita de zinco, enquanto pH > 8 favorecia a formação de fase tipo hidrotalcita. A faixa intermediária de pH (entre 7 e 8) indicava uma mistura entre as fases. Além disso, eles observaram que os catalisadores obtidos a partir do preparo em pH=9, o qual formou somente a fase tipo hidrotalcita, exibiu maior valor de conversão de CO₂ (10,7%), com seletividade de metanol de 81,9% para condições de 50 bar, 190 °C e razão molar de H₂/CO₂/N₂=73/24/3 [56].

Os resultados obtidos tanto por Gao et al. [55] e Xiao et al. [56] demonstram que parece haver uma relação entre o precursor dos catalisadores a base Cu/Zn/Al e o desempenho na reação de hidrogenação do CO₂ para metanol.

Com relação ao uso de suportes de maior área específica, Zhang et al. [57] sintetizaram catalisadores de Cu/Zn/Al₂O₃ a partir de um método de precipitação-deposição com amônia e usaram microesferas porosas de γ -Al₂O₃ como suporte. Nesse estudo, íons de Cu²⁺ e Zn²⁺ foram depositados na

superfície das microesferas levando à formação de uma estrutura de camadas lamelares de hidróxidos na superfície do Al_2O_3 . As conversões de CO_2 para essa estrutura de catalisador variaram de 10-15% para catalisadores contendo de 90-50% de Al_2O_3 , e as seletividades para metanol foram de 36-59% em condições de 220 °C, 40 bar e razão molar de $\text{H}_2/\text{CO}_2/\text{N}_2=73/24/3$ [57].

Recentemente, os pesquisadores têm buscado adicionar diferentes promotores aos catalisadores a base de Cu/ZnO . Dentre alguns dos promotores usados citam-se: Zr, Y, Ga e Mg. Nesse contexto, Wang et al. [58] estudaram os catalisadores ternários de Cu-ZnO-ZrO_2 . Eles destacaram a formação de vacâncias de oxigênio no catalisador promovida pela interação entre ZnO-ZrO_2 como um dos fatores cruciais para a elevada atividade e seletividade para metanol. Além disso, os autores verificaram que a diminuição do tamanho das partículas de ZnO pode melhorar tanto a conversão de CO_2 quanto a seletividade e o rendimento para metanol [58]. Ao explorar o uso da ZrO_2 como promotor, Li et al. [59] investigaram o efeito da ZrO_2 em catalisadores de $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Eles verificaram que a ZrO_2 pode conferir melhor dispersão de Cu na superfície do catalisador e prevenir a decomposição de intermediários da reação, como o formiato, garantindo uma melhor seletividade para metanol, em comparação ao catalisador sem ZrO_2 .

Ao testar o ítrio, Qi et al. [60] sintetizaram catalisadores de $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Y}_2\text{O}_3$. Os resultados mostraram que a conversão e a seletividade para metanol, passaram por um máximo com os catalisadores contendo 5% de Y_2O_3 . Os autores também verificaram que a Y^{3+} substitui o Zn^{2+} na rede do ZnO , provocando uma diminuição no volume da célula do ZnO e favorecendo a formação de vacâncias na rede do ZnO . De acordo com os autores, a formação de espécies defeituosas de ZnO_x promove a interação e a formação de interfaces de Cu-ZnO , as quais favorecem a formação de metanol a partir do CO_2 [60].

Na busca por um catalisador que pudesse favorecer a formação de metanol e, ao mesmo tempo, inibir a reação competitiva RWGS, Sharma et al. [61] sintetizaram por um método hidrotérmico os catalisadores de $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{MgO}$ contendo de 5-20% em peso de MgO . Os autores verificaram que a adição de MgO promoveu um aumento de área superficial de Cu , levou à formação de uma solução sólida MgO-ZnO e ainda provocou uma diminuição no parâmetro de rede “a” do ZnO devido à substituição dos cátions de Zn^{2+} pelo Mg^{2+} , similarmente aos estudos prévios envolvendo a Y^{3+} . Para os autores, o Mg promoveu a formação de defeitos no ZnO , favorecendo a adsorção do CO_2 . Nesse estudo, o catalisador de 20% de MgO atingiu uma seletividade para metanol de aproximadamente 100% e conversão de CO_2 próxima a 9% (a 200 °C, 30 bar e razão $\text{H}_2/\text{CO}_2/\text{N}_2=3/1/1$). [61].

Explorando o uso do Ga como promotor, Cored et al. [62] estudaram o efeito da dopagem do ZnO com Ga^{+3} em catalisadores de Cu-ZnO. Eles avaliaram o desempenho dos catalisadores de Cu/ZnO/ Ga_2O_3 (CZG) obtidos por coprecipitação utilizando dois diferentes agentes precipitantes e os compararam com um catalisador de Cu/ZnO/Al (CZA) de composição similar à comercial. O desempenho dos catalisadores foi avaliado a 20 bar, na faixa de temperatura de 180-260 °C e razão molar de H_2/CO_2 de 3:1. As conversões de todos os catalisadores variaram de 3 a 20% e as seletividades para metanol foram de 97-45%, conforme mostram as Figuras 2.5a e 2.5b, respectivamente. Os catalisadores de CZG precipitados com NaOH (CZG-ox) apresentaram maior seletividade para metanol para todas as temperaturas, mesmo em temperaturas na mais elevadas, nas quais a reação competitiva da RWGS tende a predominar [62].

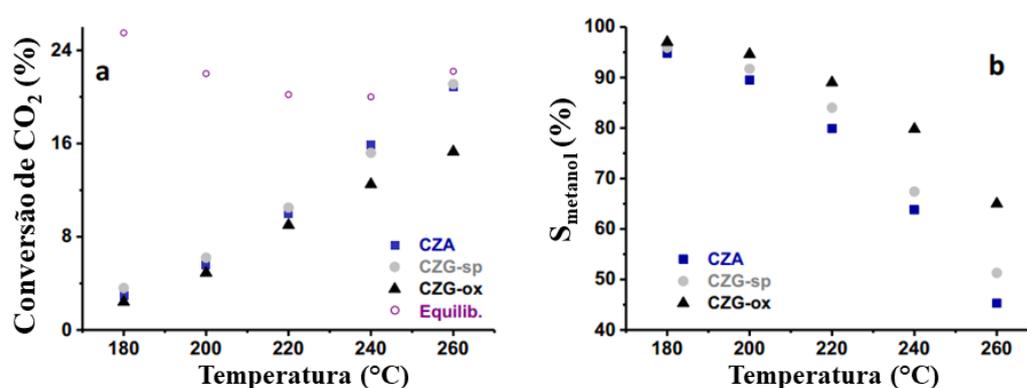


Figura 2.5: Desempenho dos catalisadores de CZA e CZG estudados por Cored et al. [62] para: (a) conversão de CO_2 ; (b) seletividade de metanol. CZG-ox se refere aos catalisadores com predomínio da fase ZnO dopada por Ga^{3+} e CZG-sp é o catalisador com formação da fase ZnGa_2O_4

A Tabela 2.3 é uma breve listagem de alguns catalisadores a base de Cu/ZnO investigados mais recentemente para a síntese do metanol pela hidrogenação do CO_2 . É possível verificar que catalisadores coprecipitados com Ga_2O_3 apresentam um desempenho superior quando comparado aos catalisadores com Al_2O_3 . Contudo, a presença de SiO_2 , ZrO_2 e de MgO resulta em seletividades mais elevadas para metanol em condições moderadas de pressão e temperatura. Embora não descritos na Tabela 2.3, também é verificado na literatura catalisadores a base de Cu com outros óxidos, como por exemplo a CeO_2 . Eles têm sido investigados pois promovem a formação de vacâncias de oxigênio na estrutura do catalisador e melhoram a dispersão do Cu na superfície [63]. Essas características parecem favorecer a obtenção do metanol. Assim, obter catalisadores de elevadas estabilidades, atividade e seletividade para a síntese de metanol a partir de CO_2 ainda tem sido um

desafio. Vale destacar que os catalisadores a base de Cu têm apresentado desempenhos razoavelmente satisfatórios com relação a atividade e seletividade a metanol.

Tabela 2.3: Exemplo de catalisadores a base de Cu investigados para a síntese de metanol a partir da hidrogenação do CO_2

Catalisador	X_{CO_2} /%	$S_{\text{CH}_3\text{OH}}$ /%	P /bar	T /°C	Razão molar $\text{H}_2/\text{CO}_2/\text{N}_2$	WHSV $\text{mlg}_{\text{cat}}^{-1}\text{h}^{-1}$	Ref.
Cu/ZnO Método hidrotérmico	7,2	60	30	250	3/1/1	7200	[61]
Cu/ZnO/MgO Método hidrotérmico	12	79	30	250	3/1/1	7200	[61]
Cu/ZnO/ Al_2O_3 / SiO_2 coprecipitação	12,5	85,1	30	250	72/24/4	6000	[64]
Cu/ZnO/Al Co-precipitação	23,4	37,5	30	250	72/24/4	6000	[64]
Cu/ZnO/Al Co-precipitação	15,9	63,8	20	240	71/24/5	31000	[62]
Cu/ZnO/ Ga_2O_3 co-precipitação com NaOH	12,5	79,8	20	240	71/24/5	31000	[62]
Cu/ZnO/ Ga_2O_3 co-precipitação com NH_4HCO_3	15,2	67,4	20	240	71/24/5	31000	[62]

A performance desses catalisadores pode ainda ser aperfeiçoada explorando técnicas diferentes de preparo, uso de suportes porosos e de maior área específica, bem como utilizando promotores. Essas novas preparações devem favorecer a interação metal-suporte, promover a dispersão de Cu na superfície, a formação de vacâncias de oxigênio, entre outras possibilidades. É importante destacar que, para o aprimoramento desses materiais é desejável compreender o papel das espécies componentes bem como os sítios ativos importantes para a formação de metanol, os quais serão abordados a seguir.

2.6

O catalisador de Cu/ZnO/ Al_2O_3 e os sítios ativos da reação de hidrogenação de CO e CO_2

Ao longo de décadas, há o interesse e o esforço em descobrir os tipos de sítios envolvidos na reação de obtenção de metanol usando os catalisadores Cu/ZnO/ Al_2O_3 . Os modelos propostos e descritos em literatura têm por base a forte interação metal-suporte (SMSI) entre as espécies de Cu^0 -ZnO [65], porém, pouco enfatizam sobre a influência do alumínio e seu real estado de oxidação nesse catalisador.

Alguns autores têm sugerido que os sítios ativos para catalisadores a base de Cu-ZnO consiste na liga de Cu-Zn que se forma na superfície sob condições

reacionais [66]. Já o modelo sugerido por Behrens et al. [67] não descarta a formação da liga Cu-Zn, mas sugere que a SMSI entre o Cu-ZnO promove a formação de espécies parcialmente reduzidas ($\text{Zn}^{\delta+}$) em uma superfície de Cu com defeitos (degraus). Os autores destacam ainda que esses degraus são estabilizados por defeitos planares, os quais podem estar presentes no *bulk* do material [67]. Os defeitos e espécies citados foram analisados por técnicas de difração, espectroscópicas e também por estudos teóricos empregando DFT. Vale destacar que essas espécies também foram observadas em outros estudos [54]. Para os autores, os degraus na superfície do Cu têm o papel de adsorver fortemente os intermediários da reação, sendo esse efeito mais proeminente quando o Zn substitui o Cu nesses degraus (Figura 2.6), melhorando a atividade do catalisador.

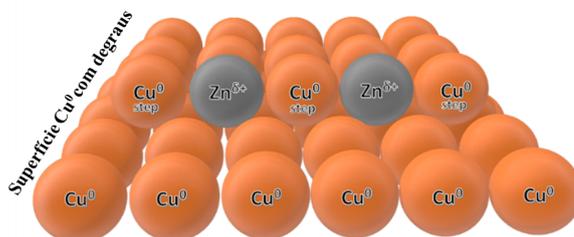


Figura 2.6: Modelo da liga Cu-Zn $^{\delta+}$ em catalisadores de Cu/ZnO/Al $_2$ O $_3$ conforme a descrição proposta por Behrens et al. [67]

Considerando a hipótese de formação da liga Cu-Zn, Kuld et al. [68] propuseram um modelo no qual átomos de Zn são incorporados pela superfície de nanopartículas de Cu sob condições redutoras. Diferentemente de Behrens et al. [67] que considera a substituição dos átomos de Cu pelas espécies de Zn $^{\delta+}$ nos degraus presentes na superfície do material, no modelo proposto, inicialmente, é sugerida a formação de uma liga Zn-Cu no *bulk* do catalisador, seguida pela segregação dos átomos de Zn para a superfície do Cu 0 . Os mesmos autores consideram que esses átomos de Zn na liga superficial são os sítios ativos da reação de obtenção do metanol, contudo, não descartam a possibilidade do Zn ser parcialmente oxidado nessa superfície, mas sem afetar a cobertura de Zn na liga [68]. Uma representação didática do modelo é apresentada pela Figura 2.7. Recentemente, Frei et al. [69] destacaram que a liga pode não ser o real sítio ativo da reação e encontraram em seus estudos que o aumento na formação da liga Cu-Zn provocava um aumento na energia da ativação da reação de obtenção de metanol pela hidrogenação de CO $_2$. Por isso, os autores consideram como sítio ativo a interface Cu-ZnO e sugerem que a presença da liga em determinadas quantidades desfavorece a formação de metanol pois deve causar modificações irreversíveis na natureza dos sítios

ativos do catalisador [69].

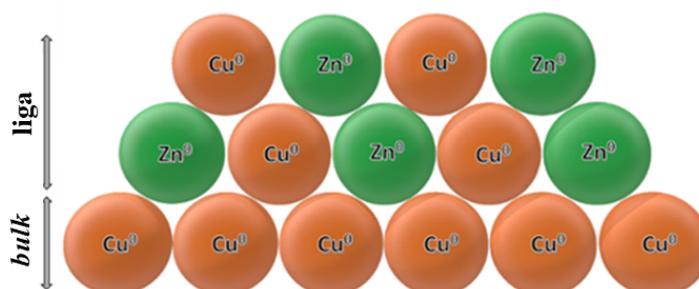


Figura 2.7: Modelo da liga Cu-Zn em catalisadores de Cu/ZnO/Al₂O₃ conforme a descrição proposta por Kuld et al. [68]. A distribuição de átomos de Zn é puramente didática e aleatória, nesse caso.

A hipótese de uma interface Cu-ZnO ser o sítio ativo já vêm sendo discutida por pesquisadores há alguns anos, sendo uma alternativa ao modelo da liga como sítio ativo [70]. Fichtl et al.[71], ao investigar a área metálica e as vacâncias de oxigênio nesses catalisadores, adotou como modelo a presença de uma camada rugosa de ZnO_x em partículas de cobre metálico contendo defeitos (Figura 2.8a). Essa camada rugosa apresenta espécies oxofílicas de Zn^{δ+} que são apontadas como sítios de adsorção do CO₂ e de intermediários da reação como, por exemplo, o formiato [71]. Colaborando para a discussão, Lunkenbein et al.[54] sugere a formação de camadas finas de ZnO e ZnO_x sobre as nanopartículas de Cu (Figura 2.8b). Essas camadas foram verificadas por um profundo estudo de microscopia e foram descritas como distorcidas, corrugadas e com uma estrutura semelhante à do grafite (Figura 2.8c).

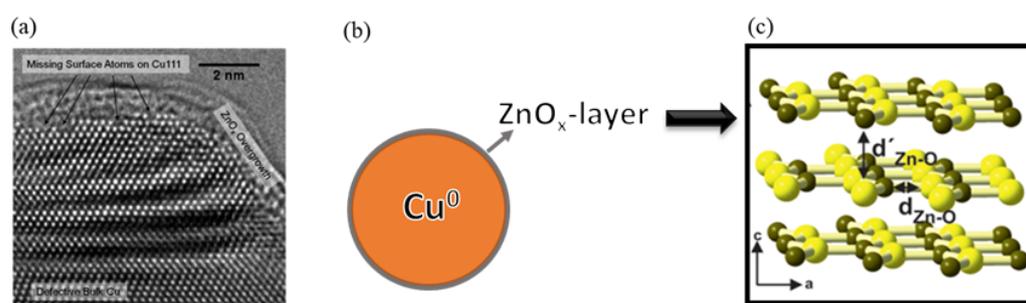


Figura 2.8: a) Microfotografia das partículas de Cu com camadas de ZnO_x [71]; b) Modelo de catalisador de Cu/ZnO/Al, destacando a formação da camada de ZnO_x, conforme a descrição proposta por Lukenbein et al. [54]; c) descrição da camada de ZnO_x de estrutura grafítica [54]

Tais camadas apresentadas na Figura 2.8 (c) se formam em condições redutoras e possuem sua estabilidade afetada pelas diferentes energias de superfície das nanopartículas de cobre [54]. De acordo com Behrens et al. [67],

essa diferença de energia é provocada pela presença de defeitos, como degraus e pela geometria da partícula. Nesse modelo, a interação entre a fase Cu e a camada fina de óxido pode promover os sítios ativos para a reação e, além disso, a camada de ZnO atua de forma a melhorar a estabilização da fase de Cu, prevenindo a sinterização [54].

Por outro ângulo, Kattel et al. [72] sugere que, em condições reacionais, o Zn presente na liga ZnCu(111) se transforma em partículas de ZnO na superfície do Cu. Dessa forma, é gerada uma interface ZnO-Cu que fornece os sítios ativos para a hidrogenação do CO₂. Uma representação básica do modelo pode ser verificada na Figura 2.9. O mesmo autor explica ainda que, o aumento de formação de metanol observado nos seus estudos com a formação da liga de Zn-Cu pode estar relacionado com a maior dispersão dos sítios de Zn que podem ser oxidados para ZnO, resultando em um aumento na formação de interfaces ZnO-Cu e, assim, aumentando a formação de metanol.

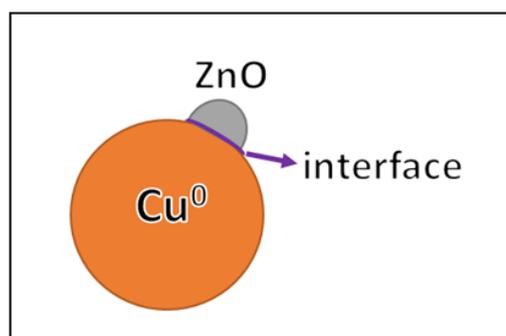


Figura 2.9: Modelo didático contendo partículas de ZnO na superfície do Cu⁰ em catalisadores de Cu/ZnO/Al₂O₃, conforme a descrição proposta por Kattel et al. [72]

Interessantemente, Laudschleger et al [65], objetivando identificar a natureza dos sítios ativos, propõem que os catalisadores de Cu/ZnO/Al₂O₃ devem ser tratados como um sistema dinâmico e de estrutura modificável que envolve diferentes modelos de sítios já propostos. Os autores consideram que, no início da reação, as condições propiciam a difusão de espécies reduzidas de ZnO_x para a superfície das nanopartículas de Cu⁰, o que leva à formação da liga Cu-Zn. Em seguida, a presença de adsorbatos oxigenados no catalisador favorece a oxidação de espécies metálicas de Zn⁰ para as oxofílicas Zn^{δ+} sobre uma superfície de Cu⁰ rica em defeitos, conforme sugerido por outros estudos [73, 54]. Outras espécies de Zn que migram no processo podem originar, primeiramente, camadas metaestáveis de ZnO_x de estrutura grafítica [54] e posteriormente gerar partículas de ZnO na superfície, como proposto previamente por Kattel et al. [72]. Sobretudo, os autores enfatizam que, em

condições industriais, claramente ocorre a presença de sítios interfaciais do tipo $\text{Cu-Zn}^{\delta+}$ nos catalisadores de $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$, os quais podem ser sítios ativos da reação [65].

Como pode ser verificado, a maioria dos modelos propostos destacam os sítios ativos na reação envolvendo apenas espécies de Cu e Zn, contudo, como o Al poderia ser incluído nessa discussão, visto serem catalisadores de $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$? Teria ele algum papel relevante na formação do metanol a partir da hidrogenação do CO_2 ?

Nesse sentido, Xu et al.[74] desenvolveram um estudo teórico de primeiros-princípios e sugeriram que os sítios ativos para a hidrogenação do CO_2 seriam os átomos de Zn coordenativamente insaturados presentes em ilhas de ZnO sobre o Cu. Os autores discutem, pautados em estudos experimentais prévios, que o Al pode substituir o Zn em pequenas ilhas de ZnO e estabelecer fortes ligações com o oxigênio do ZnO. Dessa forma, mais átomos de Zn tendem a se tornarem sítios insaturados de ligações, sendo assim, mais ativos para a reação [74]. Um esquema proposto pelos autores é apresentado na Figura 2.10.

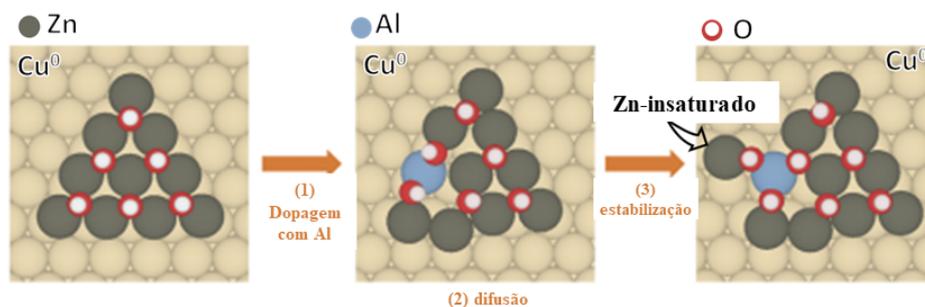


Figura 2.10: Esquema de ilhas de ZnO em um substrato de Cu^0 proposto por Xu et al. [74] para discutir o papel do Al em catalisadores de $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$. Adaptado de: [74]

Em resumo, diferentes modelos e sítios ativos para a reação de hidrogenação do CO_2 para metanol têm sido discutidos por anos e permanecem ainda não desvendados. Como destacado neste tópico, os principais modelos envolvem características como a formação de uma liga metálica de Cu-Zn, ou camadas de ZnO ou ZnO_x , ou nanopartículas de ZnO que promovem a formação de uma interface Cu-Zn ou até mesmo uma estrutura modificável mais complexa e dinâmica que pode incluir mais de um sítio ativo desses citados. Recentemente, novos estudos têm surgido e incluído o Al nessa discussão, buscando compreender como a presença dele pode melhorar significativamente a atividade do catalisador. Além disso, a investigação de novos e promissores catalisadores compostos por outros óxidos e metais também tem ganhado destaque nas pesquisas e tem sido alvo dos estudos atuais.

2.7

Catalisadores de In_2O_3 para a síntese de metanol a partir da hidrogenação do CO_2

Os desafios para compreender e otimizar os tradicionais $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ e a busca por catalisadores de elevada estabilidade e seletividade em condições industriais têm impulsionado o estudo de materiais ainda mais promissores para a hidrogenação do CO_2 para metanol. Nesse contexto, os catalisadores a base de In_2O_3 tem se destacado, principalmente quando na presença de promotores como, Ni, Pd, Au, Pt, Rh e Ir e/ou suportados no ZrO_2 [75].

Pesquisas recentes têm mostrado que o In_2O_3 pode ser capaz de favorecer, limitadamente, a adsorção dissociativa do H_2 nas vacâncias de oxigênio presentes em sua estrutura e promover a formação de metanol [11, 76, 77]. Quando na presença do ZrO_2 , a formação de vacâncias é favorecida, assim como a atividade e seletividade do catalisador para metanol [11]. Porém, como as vacâncias do In_2O_3 não dissociam H_2 eficientemente [78], metais têm sido adicionados à superfície do catalisador visando favorecer a formação de espécies de hidrogênio ativas que possam melhorar a atividade para a hidrogenar CO_2 . [13]. Nesse contexto, Wang et al. [14] preparou catalisadores de Rh- In_2O_3 e avaliou o desempenho desses para a síntese de metanol. Foi demonstrado que o Rh- In_2O_3 pode alcançar seletividades de metanol próximas a 80% em condições industriais de temperatura, pressão e razão H_2/CO_2 . Os autores ressaltaram que a presença do Rh não apenas favorece a dissociação do H_2 na superfície do catalisador, mas também serve como um promotor de vacâncias de oxigênio no In_2O_3 que facilita a ativação do CO_2 nas etapas iniciais da reação [14].

Por sua vez, Han et al. [79] demonstrou que a adição de Pt ao In_2O_3 pode melhorar o desempenho para a síntese de metanol em comparação ao In_2O_3 puro. Seus resultados evidenciam que as espécies de Pt^{n+} dispersas na superfície do catalisador se formam em baixos teores de Pt e sugerem que essas espécies podem ser os sítios ativos para a reação. Dessa forma, eles destacam que o teor de Pt adicionado ao catalisador preparado por coprecipitação tem um efeito importante no estado químico das espécies que se formam. O aumento do teor pode promover a formação de nanopartículas de Pt, as quais favorecem a RWGS e prejudicam o desempenho para a formação do metanol [79]. Na Figura 2.11 são apresentados os resultados para conversão de CO_2 e seletividade para metanol obtidas nos estudos de Han et al. [79].

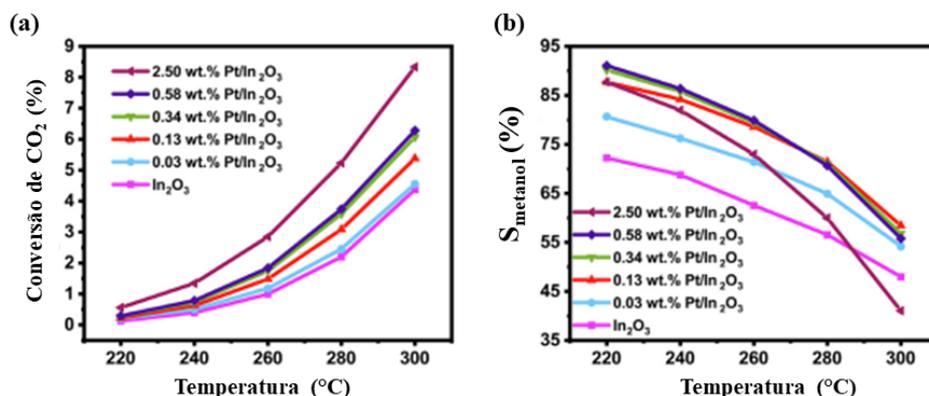


Figura 2.11: Resultados de conversão e seletividade para os catalisadores de Pt-In₂O₃ estudados por Han et al. [79]

Previamente, Frei et al. [78] sintetizaram catalisadores de In₂O₃ com Pd como promotor por diferentes métodos (sol-gel, impregnação seca e co-precipitação) e os testaram para a síntese de metanol (Figura 2.12).

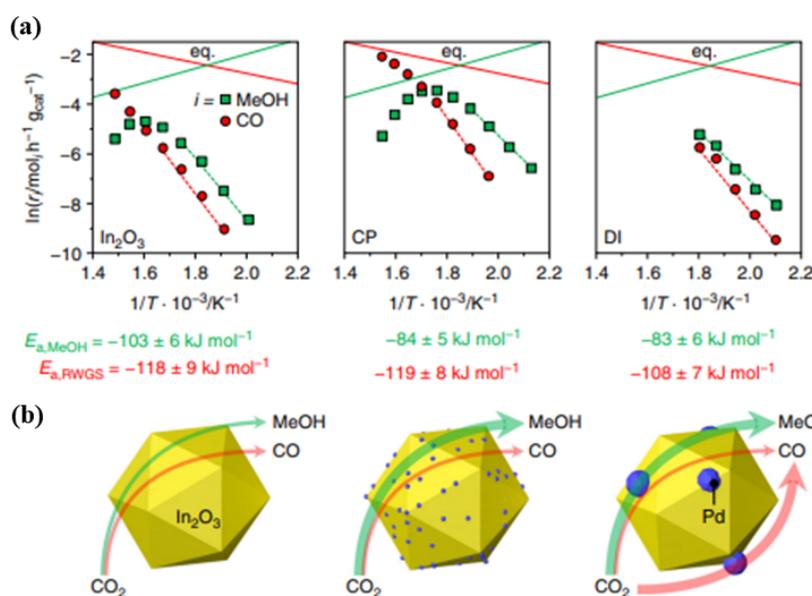


Figura 2.12: (a) Energia de ativação para a produção de metanol e CO utilizando catalisadores de In₂O₃ e Pd-In₂O₃ obtidos por coprecipitação (CP) e por impregnação seca (DI, *dry impregnation*); (b) modelo de catalisador esquematizado pelos autores. Fonte: [78]

O estudo de Frei et al. [78] revelou que o método de preparo pode ser um outro fator relevante no que se refere aos catalisadores de In₂O₃ promovidos por metais nobres como o Pd. Os autores verificaram que quando preparado por co-precipitação, ocorreu a formação e estabilização de clusters menores, o que reduziu a formação de produtos via RWGS [78]. Por outro lado, os catalisadores de Pd-In₂O₃ sintetizados por impregnação seca apresentaram aglomerados

de Pd e um maior favorecimento da RWGS. A Figura 2.12(a) apresenta os resultados de desempenho catalítico para cada material avaliado nesse estudo e na 2.12(b) é exibido um esquema de modelo para os catalisadores, com os respectivos produtos que favorecem. Quanto mais espessas as setas na Figura 2.12(b) maior a tendência do produto se formar.

Na busca de otimizar os catalisadores de Pd, de forma a obter um melhor aproveitamento do metal e garantir uma maior seletividade para metanol, Araújo et al. [80] exploraram o uso de um método baseado na pirólise (FSP, *Flame Spray Pyrolysis*) para o preparo de catalisadores ternários do tipo Pd-In₂O₃/ZrO₂. Os resultados de conversão do CO₂ para metanol foram comparados com catalisadores de Pd-In-Zr obtidos por outros métodos como impregnação úmida (WI, *wetness impregnation*) e coprecipitação (CP). No estudo, foi evidente a melhor performance e melhores rendimentos de metanol quando há uma combinação de 0,75%Pd-5In₂O₃/ZrO₂, que emprega a FSP, conforme ilustra a Figura 2.13.

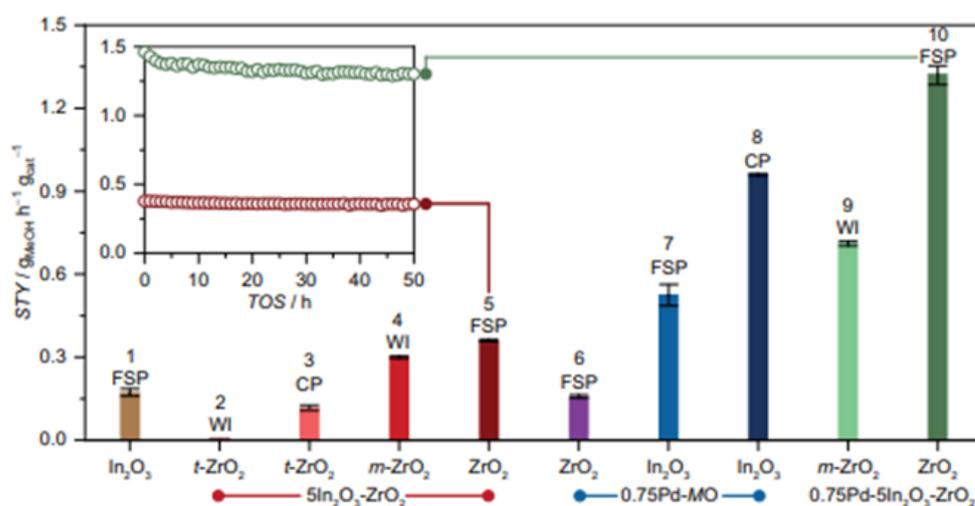


Figura 2.13: (a) Desempenho dos catalisadores de In₂O₃ avaliados por Araújo et al. [80] na hidrogenação do CO₂ para metanol, sendo que FSP, WI, CP correspondem à pirólise, impregnação úmida e coprecipitação. 0,75Pd-MO se refere ao Pd nos óxidos ZrO₂ e In₂O₃

De modo similar, Zhang et al.[81] investigou os catalisadores de Ni-In₂O₃, promovendo melhorias no desempenho desse a partir da adição de ZrO₂ no sistema. Os autores demonstraram que os catalisadores de Ni suportados em uma solução sólida de 4,5% de In₂O₃-ZrO₂ apresentam um desempenho superior para a seletividade de metanol quando comparados com sistema Ni-In₂O₃. De acordo com o estudo, a presença da ZrO₂ favorece a formação e estabilização das vacâncias de oxigênio, as quais são importantes para a ativação e adsorção do CO₂ na superfície do catalisador [81]. De fato,

previamente, Lu et al. [82] já haviam verificado que catalisadores ternários de Au suportados em uma solução sólida de $\text{In}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ apresentavam um desempenho superior ao simples $\text{Au-In}_2\text{O}_3$, deixando evidente o papel da ZrO_2 nesse tipo de catalisador. Isso sugere que a ZrO_2 não se comporta apenas como um suporte, mas também favorece a formação de vacâncias de oxigênio, as quais são importantes para a síntese de metanol pela hidrogenação do CO_2 [82].

Os trabalhos acima mostram avanços no uso do sistema $\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ na síntese do metanol. No entanto, estudos que aprofundem o conhecimento/descrição da interação In_2O_3 , ZrO_2 e metais ainda precisam ser conduzidos de forma a gerar as bases para o projeto de catalisadores mais ativos, seletivos e estáveis para a hidrogenação de CO_2 a metanol.

2.8

Mecanismos de reação propostos para a formação de metanol pela hidrogenação do CO_2

O mecanismo de formação do metanol a partir do CO_2 tem sido alvo de pesquisas recentes e ainda não é completamente elucidado. Atualmente, investigações usando experimentos em laboratórios e cálculos computacionais têm sido realizados no intuito de desvendar tanto os sítios ativos, quanto o mecanismo envolvido nessa reação. Basicamente, a formação do metanol a partir da hidrogenação do CO_2 pode ocorrer a partir de três formas principais descritas na literatura, são elas: via formiato, pela RWGS ou por intermediários carboxílicos (pela rota do intermediário trans-COOH^*) [83, 53]. Esses mecanismos podem apresentar sutis variações nos intermediários formados, dependendo das condições operacionais e catalisadores utilizados.

Na rota do formiato, H_2 é dissociado geralmente no metal ou nas vacâncias e adsorvido na superfície do catalisador. O CO_2 reage com o H atômico adsorvido por meio de um mecanismo Eley-Riedel ou por Langmuir-Hinshelwood, gerando o formiato (HCOO^*). A espécie formiato formada é hidrogenada para dioxometileno (H_2COO^*), a qual é deoxigenada para formaldeído (H_2CO^*). O formaldeído é hidrogenado para metóxi (CH_3O^*), o qual é novamente hidrogenado, formando o metanol. Essa rota tem sido sugerida como preferencial quando são utilizados catalisadores como $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$, ZnZrO_2 , Cd_4/TiO_2 [65, 84, 85]

Para esse mecanismo, têm sido sugeridas possíveis etapas lentas da reação. Por exemplo, Kunkes et al. [86] fizeram uma substituição do H pelo isótopo D para identificar os intermediários da reação quando catalisadores de $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ são usados. Os autores verificaram, que a formação do metanol

ocorre a partir do formiato, sendo essa a etapa lenta da reação. Por outro lado, Li et al. [85] ao estudarem catalisadores de Cd_4/TiO_2 empregaram cálculos em DFT e modelagem microcinética para estudar o mecanismo de reação. Similarmente aos resultados obtidos por Kunkes et al. [86], eles verificaram que o metanol preferencialmente é formado a partir do formiato, contudo identificaram a formação do formaldeído como a etapa lenta da reação.

Recentemente, Yao et al. [87] estudaram catalisadores de Cu-In-Zr-O e demonstraram que a síntese do metanol procedia pela rota do formiato, enquanto a formação de CO pela RWGS era fortemente inibida. Os autores detectaram duas etapas lentas na reação: a formação de espécies formiatos pela hidrogenação do CO_2 e a hidrogenação do metóxi para metanol, conforme representado na Figura 2.14. Nesse caso, Cu e In_2O_3 são as fases ativas do catalisador. O H_2 é dissociado na fase metálica (Cu), enquanto as vacâncias do In_2O_3 favorecem a adsorção do CO_2 .

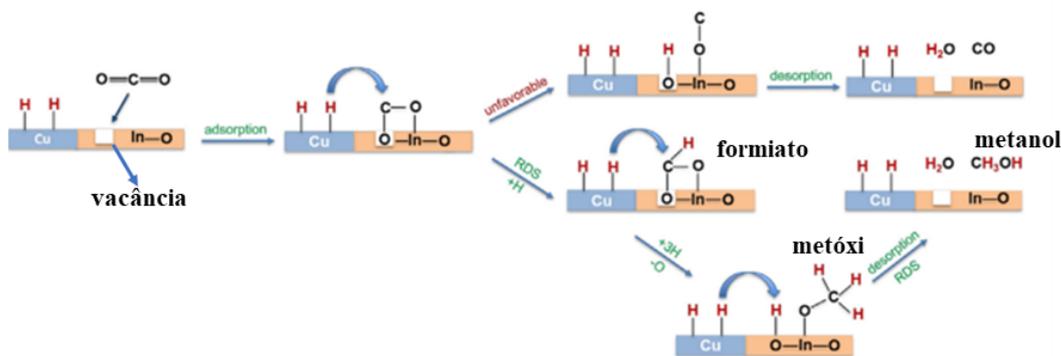


Figura 2.14: (a) Mecanismo de reação proposto para a formação de metanol a partir de catalisadores contendo Cu^0 e In_2O_3 . Fonte: Yao et al. [87]

Alguns estudos têm reportado uma rota alternativa, que é conhecida como a rota do formiato revisada [88, 89]. Nesse mecanismo, o formiato é hidrogenado para ácido fórmico (HCOOH^*), ao invés de dióxido de carbono, e esse ácido é hidrogenado para H_2COOH^* . Em seguida, formaldeído é produzido pela quebra da ligação C-O do H_2COOH^* . As etapas finais são semelhantes às da rota do formiato, na qual metanol é gerado a partir do formaldeído após sucessivas hidrogenações, tendo a espécie metóxi como intermediário. Esse tipo de mecanismo tem sido proposto para catalisadores contendo ligas de Pd e a base de Cu sob pressões elevadas.

O mecanismo via RWGS tem sugerido principalmente para os catalisadores de CeO_x e alguns de In_2O_3 [90]. Nesse mecanismo, CO_2 é convertido em CO^* a partir de intermediários carboxílicos. O CO formado é hidrogenado sucessivas vezes, produzindo formil, formaldeído, metóxi e, por fim, metanol.

Um outro mecanismo descrito na literatura sugere que as espécies formiato não teriam participação direta na formação de metanol e atuariam apenas como um “espectador” na reação [91, 92]. Essa rota é conhecida como “mecanismo trans-COOH” pois compreende a síntese do metanol a partir do intermediário trans-COOH* [53]). Esse é um mecanismo mediado pela presença de água no meio e propõe que intermediários carboxílicos se formem inicialmente. Nessa rota, o CO_2 reage com a água para formar hidrocarboxyl (COOH), o qual é hidrogenado para dihidroxicarberno (COHOH*). Essa espécie sofre dissociação, formando o hidroximetileno que por hidrogenações é convertido em metanol.

Embora o mecanismo a partir do trans-COOH não seja o principal sugerido para os tradicionais catalisadores de $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$, Pasupulety et al. [93] propõem que essa rota pode ser preferível em catalisadores de $\text{Au}/\text{Cu-Zn-Al}$ na presença de H_2O [93]. Além disso, os estudos computacionais de Zhao et al. [94] contribuem nessa discussão, pois, sugerem que em catalisadores de $\text{Cu}(111)$ a formação de metanol na presença de quantidades residuais de H_2O é cineticamente favorecida a partir do intermediário trans-COOH. Tang et al. [95] também demonstraram computacionalmente que a rota de formação de metanol a partir de espécies hidrocarboxílicas é favorecida para catalisadores de $\text{GaNi}(221)$. Eles relataram que as rotas do formiato e a RWGS apresentavam maiores barreiras energéticas para a formação do metanol empregando catalisadores de ligas metálicas [95].

Na Figura 2.15 é exibido um esquema que resume os principais mecanismos descritos acima.

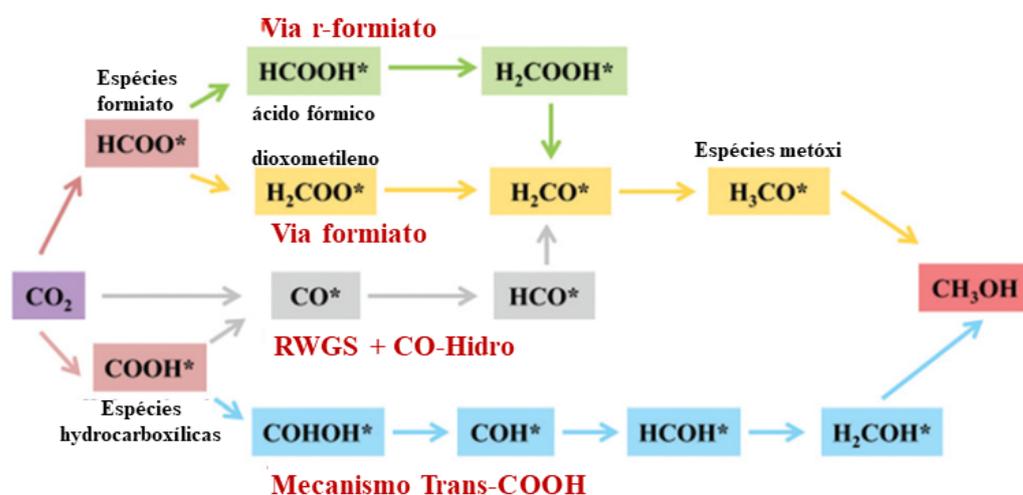


Figura 2.15: Mecanismos de reação para síntese de metanol a partir da hidrogenação do CO_2 . (Fonte: [53])

Como pode ser observado, muitos questionamentos ainda existem acerca dos mecanismos para a formação de metanol pela hidrogenação do CO_2 empregando diferentes tipos de catalisadores. Embora a via do formiato seja uma das principais sugeridas quando são utilizados catalisadores a base de Cu e In_2O_3 , ainda há controvérsias sobre a etapa limitante da reação. Além disso, conforme cresce em número os estudos de novos catalisadores, novos mecanismos têm sido propostos e ainda permanecem pouco discutidos [96, 84]. Nesse contexto, é importante destacar a importância dos estudos computacionais para a elucidação dos intermediários de reação e identificação do mecanismo preferencial para cada catalisador e condição operacional utilizada. Portanto, a combinação entre investigações computacionais e técnicas experimentais como por exemplo, TPSR (*Temperature programmed surface reaction spectroscopy*), XANES (*X-ray Absorption Near Edge Spectroscopy*) e DRIFTS (*Diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy*) têm sido relevantes para compreender a cinética da reação e favorecer o aprimoramento de catalisadores para a síntese de metanol a partir da hidrogenação do CO_2 .

2.9

Considerações finais sobre a catálise e sua aplicação na síntese do metanol verde

Os catalisadores heterogêneos têm sido materiais importantes no desenvolvimento de processos químicos ainda mais sustentáveis e economicamente viáveis [97]. Nesse sentido, a abordagem inicial desse estudo teve por intuito fornecer um panorama sobre o estado da arte no desenvolvimento de catalisadores a base de Cu e In_2O_3 para a síntese de metanol a partir de CO_2 e H_2 .

A síntese de metanol a partir da hidrogenação direta do CO_2 tem sido um grande atrativo para o desenvolvimento de processos que contribuam na redução das emissões de CO_2 para a atmosfera. Como visto ao longo desse texto, muitos avanços têm sido realizados para a melhor compreensão e otimização dos típicos catalisadores de Cu/ZnO/ Al_2O_3 usados industrialmente.

Embora haja todo um esforço científico para elucidar e melhorar as propriedades desses catalisadores, muitas questões ainda permanecem sem respostas. Discussões acerca dos sítios ativos e a influência da formação da liga Cu-Zn no desempenho desses materiais permanecem ainda em constante debate. Além disso, pouco se discute sobre a influência do Al nesses catalisadores e, por isso, um simples questionamento tem se levantado: Teria o Al funções adicionais além de melhorar a estabilidade térmica dos catalisadores a base de Cu-Zn?

A Figura 2.16 resume alguns dos principais alvos das pesquisas envolvendo os catalisadores de Cu/ZnO/Al, destacando a contribuição desta tese na compreensão desses materiais.

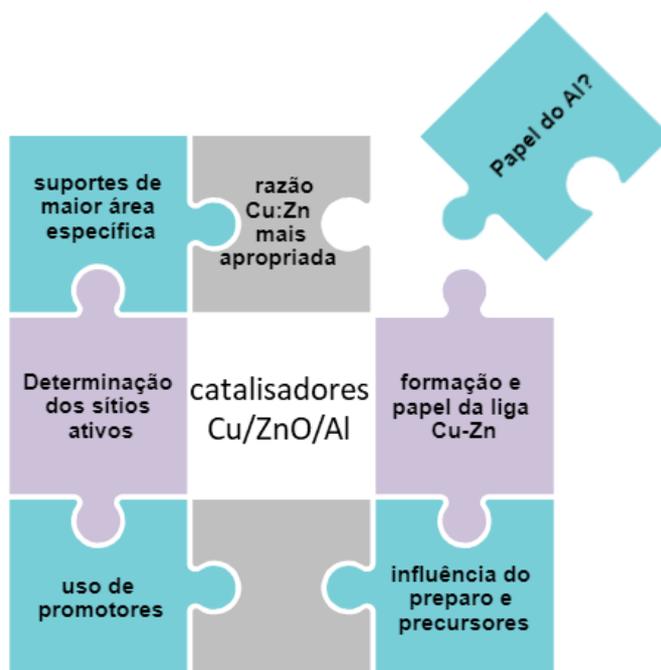


Figura 2.16: Principais alvos de estudos em catalisadores de Cu/ZnO/Al

Por outro lado, embora os catalisadores a base de Cu/Zn sejam os mais utilizados para a obtenção de metanol, materiais como os catalisadores de In_2O_3 suportados em ZrO_2 emergem como promissores para promover a formação de metanol por processos sustentáveis. Para aprimorar esses materiais, muitos estudos têm sido realizados a partir de diferentes focos, como o uso de metais suportados em In_2O_3 para favorecer a dissociação do H_2 ou mudanças no método de preparo do óxido. Além disso, a utilização de catalisadores ternários do tipo $\text{M-In}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ (M=metal) têm se mostrado uma nova e eficiente estratégia para melhorar o desempenho desses catalisadores e, em alguns casos, inibir a indesejada RWGS [81, 98, 87].

Apesar de todos os avanços visando o aprimoramento dos catalisadores de $\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$, pouco tem sido discutido sobre modificações no suporte (ZrO_2), como o uso de metais no suporte ou, até mesmo, a formação de óxidos mistos como ZnZrO_2 . A Figura 2.17 sumariza alguns dos principais focos de estudos envolvendo os catalisadores de In_2O_3 e $\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ para a síntese de metanol verde, destacando o foco e diferencial deste estudo. Recentemente, tem sido demonstrado que os óxidos mistos de ZnZrO_2 podem ser ativos e seletivos para a obtenção de metanol [84, 99]. Nesse sentido, poderia a combinação entre

ZnZrO_2 e os catalisadores do tipo $\text{M-In}_2\text{O}_3$ favorecer a síntese de metanol e controlar a indesejada RWGS? Poderia essa ser uma nova via para investigação de catalisadores ativos e seletivos para a síntese de metanol a partir do CO_2 ?

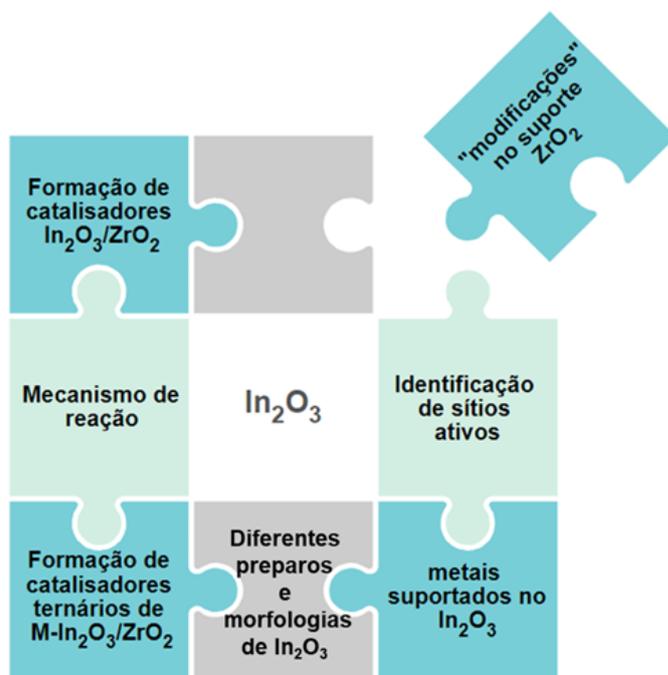


Figura 2.17: Principais alvos de estudo para o desenvolvimento de catalisadores de In_2O_3 e $\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ usados na hidrogenação do CO_2 para metanol

É nesse contexto que essa pesquisa se insere e prossegue, de forma teórica e prática, na busca de respostas para questionamentos como esses.

3 Objetivos

3.1 Objetivo Geral

Investigar o papel das vacâncias de oxigênio na hidrogenação de CO_2 para metanol considerando dois conjuntos de catalisadores distintos: os tradicionais Cu/ZnO/Al e os catalisadores a base de In_2O_3 e ZrO_2

3.1.1 Objetivos Específicos

Parte I: Cu/ZnO/Al

- Compreender o papel do Al nos catalisadores de Cu/ZnO/Al;
- Investigar a relação entre formação de vacâncias e desempenho do catalisador na síntese de metanol a partir do CO_2 ;
- Investigar se existe uma concentração mais apropriada para a qual a seletividade de metanol pode ser maximizada em condições de pressão e temperatura próximas às industriais;

Parte II: Catalisadores a base de In_2O_3 e ZrO_2

- Realizar um *screening* de catalisadores dopados de In_2O_3 empregados na hidrogenação do CO_2 para metanol.
- Desenvolver novos catalisadores de In_2O_3 suportados em ZrO_2 ;
- Explorar a interação entre In_2O_3 e ZrO_2 , promovendo modificações tanto no In_2O_3 quanto na ZrO_2 , para melhorar o desempenho na formação de metanol pela hidrogenação direta do CO_2 ;
- Investigar a interação entre In_2O_3 e ZrO_2 a partir da dinâmica molecular;

4

Investigando os catalisadores de Cu/ZnO/Al: Qual o papel do Al na síntese de metanol a partir do CO₂ e H₂?

4.1

Introdução

As mudanças climáticas, causadas principalmente pelas intensas emissões de CO₂ na atmosfera, tem sido a força motriz para o desenvolvimento dos processos de captura e valorização do CO₂ [2]. De fato, o CO₂ pode ser uma matéria-prima alternativa para sintetizar vários produtos químicos e combustíveis, fazendo do metanol um exemplo auspicioso [3, 4]. O metanol é uma importante molécula de plataforma para produzir formaldeído [100], olefinas[100], éter dimetil e éter metil tert-butil (MTBE)[101], entre outros. Este álcool também pode ser utilizado como combustível alternativo para o setor marítimo [21] e como matéria-prima para a produção de combustível para a aviação [22].

Por décadas, o metanol tem sido gerado a partir de fontes fósseis que empregam os catalisadores Cu/ZnO/Al₂O₃[5]. Esse mesmo catalisador tem sido proposto para produzir metanol hidrogenando diretamente CO₂ [6], empregando H₂ gerado a partir da eletrólise da H₂O.

A principais reações que devem ser consideradas na síntese de metanol a partir de CO₂ são: A formação de metanol (equações 2-2), a RWGS (equação 2-5) e a formação de metanol a partir do CO gerado pela RWGS.

O mecanismo de síntese de metanol do CO₂ ou empregando o catalisador Cu/ZnO/Al ainda é bastante discutido e controverso [72, 65, 54, 71]. Além disso, no que se refere à hidrogenação do CO₂, há um grande interesse em descrever os sítios ativos dos catalisadores Cu/ZnO/Al, visando a otimização desse sistema.

A interação entre Cu e ZnO em Cu/ZnO/Al é promovida pela forte interação entre o metal e o suporte (SMSI, *Strong metal-support interactions*). De fato, após o processo de redução, as nanopartículas ZnO migram para a superfície do Cu metálico, aumentando a interação entre essas fases. Alguns autores também observam a formação de uma liga de CuZn [68, 66, 102].

É importante ressaltar que a literatura pouco explora o papel da Al

nesses catalisadores. Em geral, a literatura sugere que a principal função do Al é assegurar uma área maior e prevenir a sinterização do Cu [103]. No entanto, alguns estudos têm proposto que Al pode ter outras funções. Por exemplo, Hu et al. [104] sugeriu que o Al₂O₃ poderia formar interfaces Al₂O₃/ZnO contendo clusters ricos em cobre. Para esses autores, o Al₂O₃ favorece a redução total de Cu²⁺ e estabiliza as espécies de Cu nessa interface. Tais espécies de Cu, quando cobertas por camadas finas de ZnO_x e nas condições de reação, seriam responsáveis pela atividade do catalisador [104]. Por outro lado, Heenemann et al. [105] investigou Al como dopante de ZnO, utilizando concentrações de Al 0-1,7% em massa. Eles descobriram que a Al pode favorecer a presença de cargas elétricas livres, que são importantes para promover a ativação do CO₂ [105]. Xu et al. [74] demonstraram computacionalmente que as espécies de Al podem ser capazes de substituir Zn em pequenas ilhas de ZnO que se formam na superfície de Cu, levando à geração e exposição de sítios de Zn coordenativamente insaturados, que seriam os sítios ativos da reação. Neste contexto, o presente capítulo levanta uma questão: O Al desempenha um papel importante na formação do metanol a partir da hidrogenação do CO₂?

Assim, este capítulo tem como objetivo compreender o papel do Al em catalisadores Cu/ZnO/Al quando empregado na hidrogenação do CO₂ para metanol. Para isso, foram adotadas as composições de Cu, Zn e Al próximas aos valores comerciais, e técnicas teóricas e experimentais foram utilizadas para identificar os efeitos diretos e indiretos do Al, contribuindo para uma melhor compreensão e otimização desse catalisador.

4.2

Metodologia

A metodologia deste estudo pode ser dividida em três etapas: preparo e caracterização dos catalisadores; avaliação do desempenho catalítico e compreensão do sistema a partir de cálculos computacionais. Cada uma dessas etapas são detalhadas nos tópicos a seguir.

4.2.1

Síntese dos catalisadores

Os catalisadores foram preparados pelo método de co-precipitação. Previamente, foram preparadas duas soluções diferentes, uma com sais de nitrato: Cu(NO₃)₂·3H₂O (Merck), Zn(NO₃)₂·4H₂O (Vetec), Al(NO₃)₃·9H₂O (Aldrich) em 50 mL de água destilada e outra de Na₂CO₃ (1,0 M). Na Tabela 4.1 constam as quantidades de cada precursor usadas para o preparo das soluções.

Tabela 4.1: Massa de precursor utilizada para cada 1 g de catalisador preparado

Catalisador	massa de precursor /g		
	Cu(NO ₃) ₂ 3H ₂ O	Zn(NO ₃) ₂ 4H ₂ O	Al(NO ₃) ₃ 9H ₂ O
CZ	7,503	9,240	0,000
CZA1.8	7,221	8,891	1,387
CZA3.8	6,942	7,514	2,753
CZA5.8	6,578	7,119	4,540

Em um béquer contendo 200 mL de água destilada, mantido à temperatura ambiente e sob agitação a 400 rpm, as duas soluções preparadas foram adicionadas, gota a gota e com a ajuda de buretas, de forma a manter o pH=7.0 durante todo o processo de co-precipitação. Imediatamente após a adição das soluções, foi formado um precipitado azul claro. Após a adição total da solução de nitrato, a suspensão formada foi deixada sob agitação (400 rpm) por 48 horas sob temperatura ambiente. Depois disso, a suspensão foi filtrada sob pressão reduzida e o precipitado azul formado foi lavado com água destilada (à temperatura ambiente) até atingir pH=7. O sólido foi seco em estufa a 100 °C por 12 horas e calcinado a 400 °C, sob fluxo de ar sintético (60 mLmin⁻¹) por 4 horas. Finalmente, as amostras foram maceradas e peneiradas em malha de 200 MESH. Um esquema simplificado do preparo é apresentado na Figura 4.1.

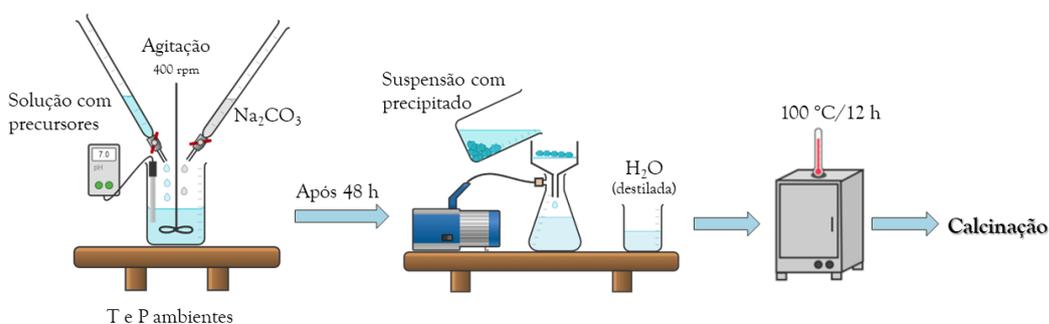


Figura 4.1: Esquema simplificado da metodologia de preparo dos catalisadores de Cu, Zn e Al

Uma amostra de cada catalisador foi retirada antes da calcinação (precursores), e foram nomeadas como P-CZAn, onde n equivale ao teor de Al na amostra. Para o catalisador sem Al, nenhum valor de n foi atribuído, nomeando apenas como P-CZ. A amostra calcinada e precipitada apenas com nitratos de Cu e Zn foi denominada CZ, enquanto as amostras com diferentes teores de Al foram denominadas de CZA-n, sendo "n" o teor de Al nas amostras (1.8, 3.8 e 5.8% at, utilizando ponto como separador para facilitar na escrita ao longo do texto)

4.2.2 Testes catalíticos

Os testes catalíticos foram realizados em uma unidade PID effi reator equipada com um reator de leito fixo (aço-SS316, diâmetro de 9,12 mm e comprimento de 304,8 mm). Utilizou-se uma mistura de reagentes de H₂/CO₂ com uma proporção de 3:1 (molar). Como pré-tratamento, as amostras foram secas com N₂ (30 mLmin⁻¹) a 270 °C por 30 min, seguido de redução com uma mistura de 20% H₂/N₂ a 300 °C por 1 hora (pressão ambiente). Os testes catalíticos foram realizados a uma pressão de 50 bar e a uma temperatura de 270 °C, sob fluxo contínuo. A caixa externa da unidade foi mantida a 150 °C durante todo o teste. A Figura 4.2 exibe um esquema simplificado das etapas de pré tratamento e reação.

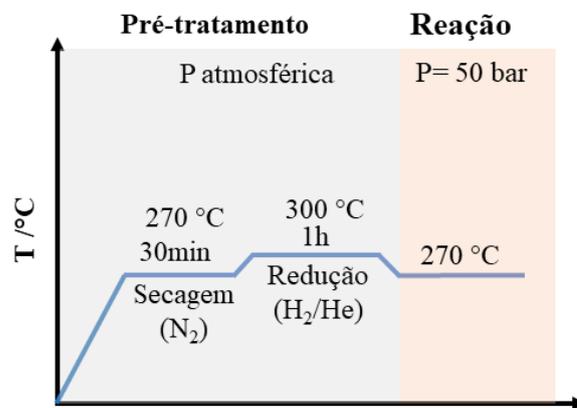


Figura 4.2: Esquema simplificado das etapas de pré-tratamento e reacional para os testes catalíticos empregando os catalisadores de Cu, Zn e Al

Os produtos foram monitorados por cromatografia gasosa a partir de um percurso aquecido, em cromatógrafo Agilent modelo 7890B equipado com dois detetores de chama ionizáveis (FID), contendo um metanador e um detetor de condutividade térmica (TCD). Foi utilizada uma coluna capilar INNOWAX (1μ) para identificação do metanol e uma coluna Porapak Q(80-100 Mesh) para a detecção de gases como CO, CO₂ e CH₄. A taxa de consumo de CO₂ e a seletividade dos produtos foram obtidas em condições diferenciais e calculadas com as seguintes equações, respetivamente:

$$-r_{CO_2} = \frac{F_r X_{CO_2}}{W} \quad (4-1)$$

$$X_{CO_2} = \frac{n_{eCO_2} - n_{sCO_2}}{n_{eCO_2}} \quad (4-2)$$

$$S_{CH_3OH} = \frac{n_{CH_3OH}}{n_{CH_3OH} + n_{CO}} \quad (4-3)$$

$$S_{CO} = \frac{n_{CO}}{n_{CH_3OH} + n_{CO}} \quad (4-4)$$

$$r_{CH_3OH} = -r_{CO_2} S_{CH_3OH} \quad (4-5)$$

$$r_{CO} = -r_{CO_2} S_{CO} \quad (4-6)$$

X_{CO_2} é a conversão de CO₂; S_P é a seletividade do produto ("p" pode ser CO ou CH₃OH); n_{ei} é o número de moles da espécie "i" que entra; r_p é a taxa de formação do produto p; F_r é a vazão volumétrica de alimentação no reator; W é a massa do catalisador; r_P é a taxa de formação do produto "p".

A energia de ativação aparente (E_A) para o catalisador com melhor desempenho em termos de atividade e seletividade para metanol foi obtida a partir de um Gráfico de Arrhenius.

4.2.3

Propriedades texturais: área específica pelo método Brunauer, Emmett, Teller (BET)

A área de superfície específica dos catalisadores (S_{BET}) foi determinada com o uso de um equipamento da Micromeritics, ASAP 2420. As amostras (300 mg) foram pré-tratadas a 100 °C por 24 h, seguidas de tratamento *in-situ* sob pressão reduzida a 300 °C, com taxa de aquecimento de 5 °Cmin⁻¹, por 24 horas. Após o tratamento, a fisissorção do N₂ foi realizada a -196 °C.

4.2.4

Difração de raios X de pó (DRX) e análise pelo método de refinamento de Rietveld

As medições de difração de raios X de pó (DRX) dos catalisadores foram realizadas em um difratômetro Bruker D8 Discover com geometria Bragg-Brentano, equipado com detetor Lynxeye e filtro Ni. Utilizou-se fonte de radiação de CuK α (1,54 Å), com corrente de 40 mA e tensão de 40 kV. A varredura de ângulo 2θ foi realizada de 10° a 80°, com tempo de aquisição e passo por tempo suficientes para obter uma alta intensidade, o que permitiu que os dados fossem processados pelo método de Refinamento Rietveld. O refinamento dos dados foi realizado com o Software TOPAS (versão 4.2). As

amostras foram previamente tratadas por secagem a 130 °C por 30 min sob o fluxo de He (40 mLmin⁻¹), reduzidas (*ex-situ*) a 300 °C por 1 hora sob fluxo de 50 mLmin⁻¹ de uma mistura H₂/He (20%) e passivado com CO₂ (20 mLmin⁻¹) por 30 min em temperatura e pressão ambientes.

4.2.5

análise de superfície por espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS)

As medições XPS foram realizadas usando um analisador hemisférico VG Thermo Alpha tipo 110 e um detector Channeltron. Uma fonte de raios X não monocromáticos de ânodo duplo (Al 1,48 KV) e uma potência de 200 W foram usadas para aquisição de dados. A energia por etapa no modo exploratório (*Survey*) foi de 50 eV e para as regiões Cu 2p, Cu 3s, Zn 2p, o 1s e C 1s foi de 20 eV. Durante toda a análise, a pressão na câmara foi mantida em aproximadamente 10⁻⁹ mbar. A energia de ligação de carbono (C 1s) de 284.6 eV foi usada como referência para a análise e calibração dos espectros. Os dados foram processados usando o software CasaXPS (versão 2.3.16), empregando o ajuste Shirley na linha de base. As convoluções dos espectros nas regiões analisadas foram realizadas com o uso de um ajuste padrão Gaussiano-Lorentziano (GL-40) com largura a meio altura (FWHM, do inglês *full width at half maximum*) variável.

4.2.6

Determinação da área metálica por titulação com N₂O

A área de superfície metálica foi avaliada a partir da titulação de N₂O, de acordo com a metodologia previamente descrita na literatura [106], a qual é composta por dois TPR (TPR1 e TPR2), intercalados por uma oxidação com N₂O. A análise foi realizada em uma unidade contendo um reator de quartzo de tubo em U, acoplado a um espectrômetro de massas PrismaPro QMG 250, equipado com filamento de tungstênio, da Pfeiffer Vacuum GmbH. Primeiramente, 400 mg da amostra foram submetidos a pré-tratamento composto por: secagem a 150°C sob fluxo He (40 mLmin⁻¹) por 30 min (taxa de aquecimento de 10 °Cmin⁻¹), redução a 300 °C por 1 hora usando mistura de 20% H₂/He. Em seguida, as amostras foram resfriadas até a temperatura ambiente (25 °C) e foram submetidas ao primeiro TPR (TPR1), realizado em uma rampa iniciada na temperatura ambiente até 300 °C (taxa de aquecimento de 10 °Cmin⁻¹), sob o fluxo de uma mistura de 20% H₂/He, sendo os fragmentos: $m/z=28$ (N₂), $m/z=2$ (H₂) e $m/z=18$ (H₂O) continuamente monitorados. Posteriormente, as amostras foram resfriadas a

90°C, e a adsorção de N₂O foi realizada a 90 °C sob o fluxo de uma mistura de N₂O/He de 1% durante 1 hora (50 mLmin⁻¹). Finalmente, foi realizado um segundo TPR (TPR2), assim como o TPR1, e novamente foram seguidos os mesmos fragmentos. A Figura 4.3 ilustra esquematicamente as etapas da análise.

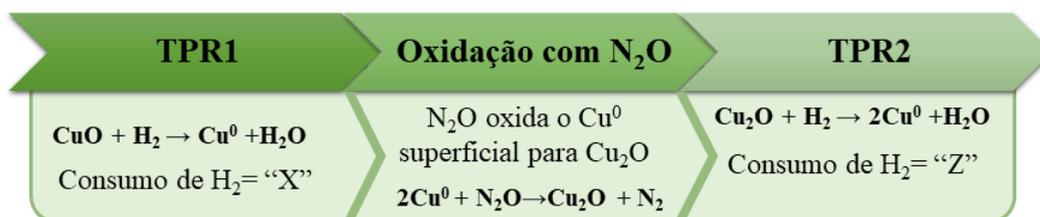


Figura 4.3: Representação esquemática das etapas para a determinação da área metálica superficial dos catalisadores CZ e CZA

A área metálica de Cu (A_{Cu}) foi calculada pela equação 4-7.

$$A_{Cu} = \left(\frac{2ZN_v}{XM_{Cu}1,4 \times 10^{19}} \right) t_{Cu} \quad (4-7)$$

Onde A_{Cu} representa a área de Cu⁰; N_v é o número de Avogadro ($6,022 \times 10^{23}$); M_{Cu} é a massa atômica relativa de Cu ($63,456 \text{ gmol}^{-1}$), t_{Cu} é o teor de Cu na amostra e $1,4 \times 10^{19}$ equivale ao número de átomos de Cu por m². X e Z representam as quantidades de H₂ consumida nas análises de TPR 1 e 2, respectivamente.

4.2.7

Temperatura programada de dessorção de NH₃

Os experimentos de TPD-NH₃ foram realizados em um microrreator acoplado a um equipamento da Micromeritics, Autochem 2920. As amostras foram pré-tratadas com N₂ a 150 °C por 30 min a uma vazão de 40 mLmin⁻¹. Em seguida, foram reduzidos com 20% de H₂/N₂ (50 mLmin⁻¹) por 1 h a 300 °C. Finalmente, as amostras foram purgadas com N₂ em temperatura ambiente. A adsorção de 4% de NH₃ /He ocorreu por 1 hora a 25 °C, com uma taxa de fluxo de 20 mLmin⁻¹. Então a dessorção foi realizada com He a 80 mLmin⁻¹ em rampa partindo da temperatura ambiente até 300 °C (10°Cmin⁻¹). Essa temperatura foi mantida por 30 minutos. Os perfis de dessorção foram normalizados a partir das massas de amostra e decompostos em curvas Gaussianas para quantificar os sítios ácidos fracos, médios e fortes. A força dos sítios ácidos foi classificada considerando-se os sítios fracos < 200 °C, médios e fortes > 200 °C [107].

4.2.8

Temperatura programada de dessorção de CO₂ (TPD-CO₂)

A análise de TPD-CO₂ investigou os sítios básicos dos catalisadores. Foi utilizada a mesma unidade da Micromeritics descrita no item anterior (4.2.7). A etapa de adsorção foi realizada com 1 hora de fluxo de CO₂ em temperatura ambiente. A dessorção foi realizada com He a 50 mLmin⁻¹ em rampa partindo da temperatura ambiente a 300 °C (10 °Cmin⁻¹). A força dos sítios básicos foi classificada considerando-se os sítios básicos fracos < 170 °C, médios e fortes > 170 °C.

4.2.9

reação superficial à temperatura programada de CO₂ e H₂ (TPSR-H₂/CO₂)

As análises de TPSR de CO₂ e H₂ foram realizadas em uma unidade multiuso acoplada a um espectrômetro de massas da Pfeiffer Vacuum GmbH, modelo PrismaPlus QMG 220. O pré-tratamento das amostras (400 mg) consistiu na secagem com N₂ (50 mLmin⁻¹) a 130 °C por 30 min e redução a 300 °C com uma mistura de 20% H₂/He (50 mLmin₂) por 1 hora. O reator foi resfriado sob o fluxo He (40 mLmin⁻¹) à temperatura ambiente. Em seguida, o CO₂ foi adsorvido por 40 min, em temperatura ambiente e com uma taxa de fluxo de 40 mLmin⁻¹. A dessorção foi realizada em uma rampa de 30-500 °C (taxa de aquecimento 10 °Cmin⁻¹), mantendo-se um período isotérmico de 30 min a 500 °C. Os fragmentos $m/z=44$ (CO₂), $m/z=28$ (CO), $m/z=18$ (H₂O), $m/z=2$ (H₂), $m/z=15$ (CH₄), $m/z=16$ (CH₄) e $m/z=32$ (metanol) foram monitorados continuamente durante a dessorção. Ao final, foram realizados pulsos de CO₂ para a quantificação (40 mLmin⁻¹) dos dados.

Os resultados quantitativos foram determinados a partir dos descontos apropriados e os valores foram plotados em um gráfico de temperatura-intensidade. As áreas sob as curvas foram obtidas após os devidos descontos.

4.2.10

Temperatura programada de dessorção de H₂O (TPD-H₂O)

As análises de TPD-H₂O foram realizadas em um equipamento Micromeritics AutoChem 2920 Micromeritics AutoChem 2920 e acompanhadas em um espectrômetro de massas da Pfeiffer Vacuum Omni Star. As amostras foram colocadas em um reator de tubo em "U" de quartzo e pré-tratadas da seguinte forma: secagem a 150 °C sob fluxo de He por uma hora, seguido de uma rampa (10 °C/min) de aquecimento até 300 °C sob um fluxo de 10% de H₂/Ar, permanecendo nessa temperatura por uma hora. Para adsorção, um saturador foi

preenchido com 50 mL e acoplado ao sistema de geração de vapor da unidade. O saturador foi mantido a 40 °C, enquanto o sistema de refluxo permaneceu a 30 °C. Um fluxo de 30 mLmin⁻¹ de He foi usado como gás de arraste para o vapor de água gerado no sistema.

A adsorção ocorreu a 40 °C através de pulsos de água (20 pulsos *loop* de 0,5 mL cada). Após os pulsos, as amostras foram expostas a uma vazão de 30 mLmin⁻¹ de He por 30 min, sob temperatura de 40 °C, no intuito de dessorver as moléculas de H₂O superficiais. Após a dessorção, as amostras foram aquecidas de 40 °C a 300 °C (10 °Cmin⁻¹) sob um fluxo de 80 mLmin⁻¹ de He, permanecendo por uma hora a 300°C. Após a dessorção, o reator foi resfriado a 25 °C e, em seguida, os catalisadores foram submetidos a uma Temperatura Programada de Redução (TPR), sob o fluxo de uma mistura de 10% H₂/ Ar (50 mLmin⁻¹) e taxa de aquecimento de 10 °Cmin⁻¹ até 300 °C.

4.2.11

Análises microscópicas

As análises de microscopia eletrônica de transmissão foram realizadas com um microscópio JEOL 2100F operado com uma tensão de aceleração de 200 kV. O microscópio é equipado com uma câmera CMOS (ONE VIEW) e com acessórios para espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDS). A morfologia, a distribuição de tamanho, a estrutura cristalina e a composição elementar das amostras foram analisadas usando os modos TEM (do inglês, *Transmission Electron Microscopy*), STEM (*Scanning Transmission Electron Microscopy*), HRTEM (*High-resolution Transmission Electron Microscopy*) e SAED (*Selected Area Diffraction*). As composições elementares foram investigadas por EDS (*Energy-dispersive X-ray Spectroscopy*) para avaliar a composição atômica em nanoescala usando o modo STEM.

4.2.12

Análise química dos componentes: absorção atômica e espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado ICP-OES)

A técnica de espectroscopia de absorção atômica foi utilizada para determinar os percentuais atômicos de Cu e Zn nos catalisadores. Para isso, foi utilizado um espectrofotômetro de absorção atômica da Shimadzu, Modelo AA-6800. Previamente, as amostras foram totalmente solubilizadas em HNO₃ sendo utilizado 20 mg de amostra para cada 10 mL de HNO₃. As amostras foram evaporadas até *secura total* e depois solubilizadas em um volume de 100 mL de HNO₃ (5%). Foi realizada uma curva de calibração a partir dos padrões de alta pureza (MERCK) e a leitura foi feita em chama de Ar-C₂H₂ com fluxo

de 1,8 Lmin⁻¹ para o Cu em 324,8nm e fluxo de 2,0 Lmin⁻¹ em 213,9 nm par o Zn. A determinação do teor de Al foi realizada por ICP-OES em um equipamento Horiba Jobin Yvon, modelo Ultima 2.

4.2.13 Cálculos computacionais

Os cálculos computacionais foram realizados empregando o Software Quantum-Espresso(QE)[108] e os cálculos de estrutura eletrônica foram realizados com base na Teoria do Funcional da Densidade, DFT (do inglês *Density Functional Theory*). O detalhamento do método utilizado, bem como as equações são apresentadas no Apêndice B. Para esse estudo foi proposto um modelo cuja a fase ativa consiste em uma nanopartícula de ZnO sobre uma superfície de Cu(111), conforme exibe a Figura 4.4. A fase ativa foi simulada a partir de um pequeno aglomerado estequiométrico de óxido de zinco depositado em uma superfície de Cu(111), sendo o uso desse modelo apoiado pelos estudos de Reichenbach et al. [109]. Foram simuladas as condições sem Al (representando o catalisador CZ) e com Al (catalisador CZA) e obtidos os valores de energia para a formação de defeito na estrutura do ZnO, a partir do modelo proposto.

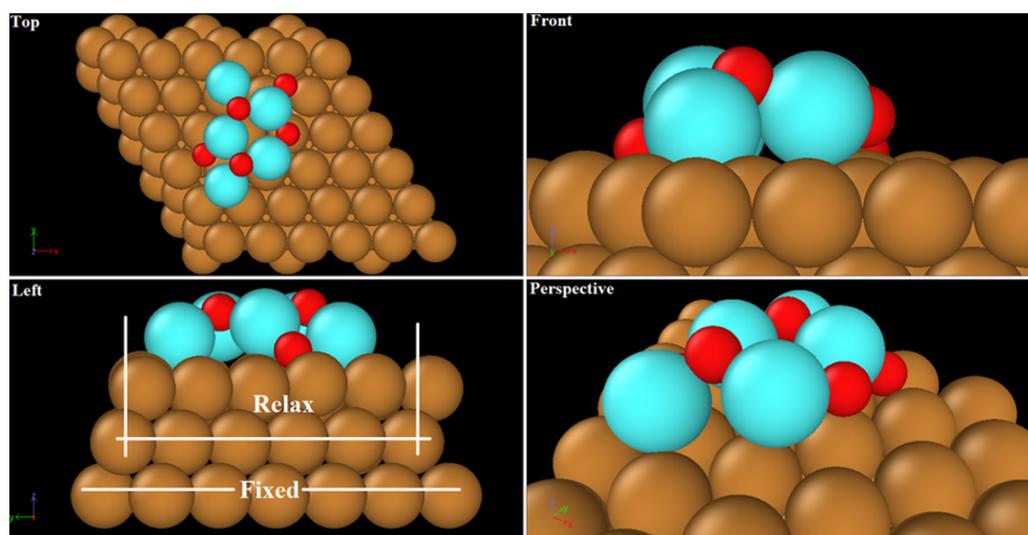


Figura 4.4: Modelo proposto para o catalisador de Cu/ZnO a partir de diferentes perspectivas. As esferas representam: Cu (marrom), Zn (azul) e oxigênio (vermelho)

4.3

Resultados e discussão

4.3.1

Caracterização dos catalisadores de Cu, Zn e Al

Na Tabela 4.2 são apresentados os resultados da análise química, das medidas de área metálica e específica dos catalisadores. Um aumento significativo na área específica dos catalisadores é observado quando o Al é adicionado ao Cu/ZnO. Sabe-se que uma das funções do Al nos catalisadores Cu/ZnO/Al é a de promotor estrutural [73, 110]. Por outro lado, as áreas específicas dos catalisadores quase não mudam quando o teor de Al aumenta de 1,8 para 5,8 at.%. A Tabela 4.2 também demonstra que a adição de Al aos catalisadores à base de Cu e Zn não altera a área metálica na superfície dos catalisadores. Assim, pode-se sugerir que os resultados obtidos nos testes catalíticos não estão associados a mudanças na área específica ou na área metálica dos catalisadores.

Tabela 4.2: Propriedades de textura, área metálica de Cu e composição química dos catalisadores CZ e CZA

catalisador	área específica /m ² g ⁻¹	área metálica /m ² _{Cu_{gcat}⁻¹}	concentração de metal / at %		
			Cu ^a	Zn ^a	Al ^b
CZ	27	61	40,4	36,6	-
CZA1.8	49	56	37,6	36,2	1,8
CZA3.8	53	61	35,3	35,5	3,8
CZA5.8	51	58	40,3	39,1	5,8

A Tabela 4.3 exibe as porcentagens de cada fase que se forma nos precursores dos catalisadores, conforme determinado pelo refinamento Rietveld dos dados de DRX.

Tabela 4.3: Quantidade de fases presentes nos precursores dos catalisadores CZ e CZA, determinadas pelo método de refinamento de Rietveld, onde Aur é a auricalcita, Ml é a malaquita de zinco e Hd se refere à fase tipo hidrotalcita (Zaccgnaita)

Catalisador		CZ	CZA1.8	CZA3.8	CZA5.8
%massa	Aur	71,1(31)	90,57(82)	29,68(51)	7,16(41)
	Ml	28,9(31)	2,91(44)	64,94(49)	5,1(11)
	Hd	-	6,52(55)	5,381(85)	87,8(11)

Os padrões de DRX dos precursores mostram diferentes fases ao comparar os precursores dos catalisadores CZA1.8, CZA3.8, CZA5.8 e CZ conforme

mostra a Figura 4.5. A principal fase observada no caso do precursor de CZ é a auricalcita, [(Cu,Zn)₅(OH)₆(CO₃)₂] (COD-9011295). A fase de malaquita de zinco [(Cu, Zn)₂(OH)₂CO₃] (COD-2105133) também foi identificada nesse precursor, porém em quantidades menores. Da mesma forma, a fase auricalcita também foi observada como a fase principal do precursor CZA1,8. A formação de malaquita de zinco e zaccagnaita (uma fase do tipo hidrotalcita) [(Cu, Zn)_xAl_{1-x}(OH)₂(CO₃)_{x/2-z}H₂O] (COD-9015034) também ocorre nesse caso. O catalisador CZA3.8 mostra a malaquita de zinco como a fase principal, enquanto o CZA5.8 exibe a fase de zaccagnaita em maiores proporções. Estudos anteriores [111, 112] mostraram que a preparação de catalisadores Cu-Zn com proporções próximas a 1:1 gera auricalcita. Além disso, esses estudos verificaram que, à medida que o teor de Al aumenta, a concentração de auricalcita diminui, conforme também observado nos resultados dos catalisadores CZA (Tabela 4.3)

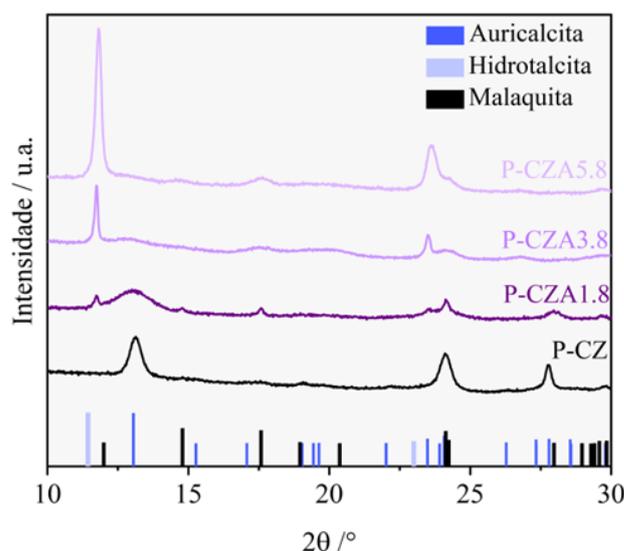


Figura 4.5: Difratomogramas dos precursores dos catalisadores CZ, CZA1.8, CZA3.8 e CZA5.8

Kowalik et al. [113] mostraram que um longo tempo de envelhecimento (até aproximadamente 24 horas) é um dos fatores que podem favorecer a formação da fase auricalcita no catalisador Cu/ZnO/Al. No entanto, o envelhecimento por períodos superiores a 24 horas pode levar à formação de uma fase semelhante à hidrotalcita, a zaccagnaita. Investigações recentes mostraram que, em tempos curtos de envelhecimento, a presença de Al em teores relativamente baixos (teor de Al % < 4%) pode favorecer a formação da fase de malaquita [73, 114]. O presente estudo mostra que não apenas o tempo de envelhecimento importa, mas também a concentração de Al afeta

fortemente a fase do precursor formado.

No intuito de compreender os catalisadores em condições de redução, foi realizada a análise de DRX das amostras reduzidas, cujos parâmetros de rede, porcentagem de fase e tamanho de cristalito foram calculados pelo método de refinamento de Rietveld. Os difratogramas das amostras reduzidas são exibidos na Figura 4.6.

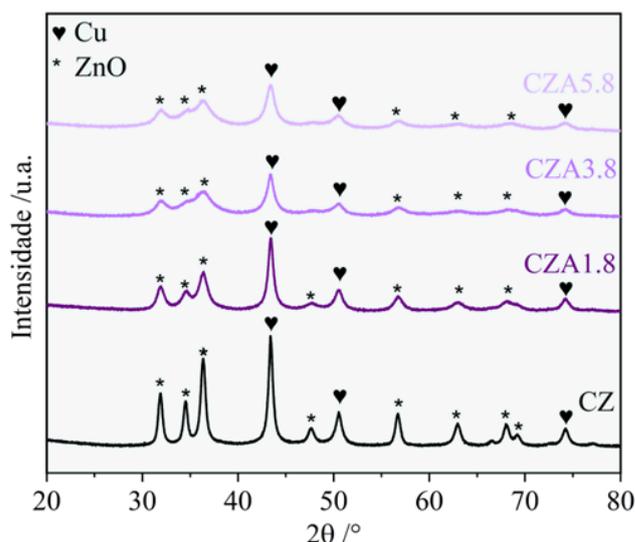


Figura 4.6: Difratogramas dos catalisadores reduzidos: CZ, CZA1.8, CZA3.8 e CZA5.8

Os parâmetros calculados pelo refinamento dos dados de DRX, bem como os erros estatísticos de cada parâmetro (em parênteses) são apresentados na Tabela 4.4. Para os catalisadores CZ e todos os CZA foram identificadas as fases Cu⁰ (ICSD-7954 e ICSD-136042), ZnO *wurtzita* (ICSD-34477) e CuO (ICSD-16025). O percentual de cada fase é apresentado na Tabela A.1.

Tabela 4.4: Parâmetros de rede cristalina, % de fases e tamanho de cristalito para as amostras CZ e CZA, calculados pelo método de refinamento Rietveld

catalisador		CZ	CZA1.8	CZA3.8	CZA5.8
Volume de célula/ Å ³	ZnO	47,665(6)	47,572(13)	47,320(25)	47,305(25)
	Cu	47,290(7)	47,287(13)	47,316(22)	47,209(29)
	Cu ₂	47,345(14)	47,332(26)	47,879(78)	47,494(34)
Tamanho do cristalito /nm (L-vol IB)	ZnO	13,22(14)	6,39(9)	4,24(9)	3,79(4)
	Cu	26,2(21)	15,37(80)	7,55(13)	8,11(28)
	Cu ₂	5,08(19)	3,18(25)	1,51(7)	3,19(9)
Parâmetros do ajuste	GOF	1,52	1,32	1,12	1,10
	Rwp	2,49	2,22	1,90	1,74

O CuO identificado a partir do refinamento, provavelmente, está relacionado ao *bulk* do catalisador, que pode não ter sido completamente reduzido ou é resultante de uma pequena exposição ao ar até o momento da análise. Por isso, os parâmetros dessa fase não foram avaliados mais profundamente pelo refinamento dos dados. Embora a formação de liga Cu-Zn seja conhecida para esse tipo de catalisador [115, 54], não foram identificados picos referentes à liga nos difratogramas. Entretanto, a possibilidade de formação de liga Cu-Zn na superfície desse catalisador não está descartada. A liga pode estar presente em uma proporção menor ou com um tamanho de cristalito muito pequeno, o que dificulta a detecção por DRX. Devido às diferenças significativas no tamanho do cristalito observadas para a fase metálica de todos os catalisadores, foi adotada uma distribuição bimodal para o Cu⁰, fornecendo um melhor ajuste dados refinados [116] (Tabela 4.4).

Nos difratogramas das amostras reduzidas (vide Figura 4.6) é verificado um alargamento e uma diminuição da intensidade dos picos associados ao ZnO à medida que o teor de Al aumenta, o que pode estar relacionado à diminuição do tamanho do cristalito (Tabela 4.4) [117]. Hartner et al. [118] sugerem que a adição de Al pode diminuir o tamanho do cristal das nanopartículas de ZnO, conforme verificado na Tabela 4.4. Além disso, para os catalisadores CZA, verifica-se uma redução no volume de célula do ZnO com o aumento do teor de Al, sugerindo a incorporação do Al pela rede do ZnO. A incorporação de cátions Al³⁺ na rede de ZnO pode ocorrer por meio da substituição de Al³⁺ em sítios regulares de Zn²⁺ (equação 4-8). Considerando a notação de Kröger-Vink, é possível escrever o mecanismo da seguinte forma:



Al'_{zn} representa o Al na posição do Zn com uma carga efetiva positiva (·); V''_{zn} é a vacância do Zn com duas cargas efetivas negativas ("). O^X_O representa o oxigênio em sua posição de substituição na rede e com uma carga neutra(X).

A substituição de Zn²⁺ por cátions 3+ leva à formação de vacâncias catiônicas (V_{Zn}) com duas cargas negativas para conferir eletroneutralidade à estrutura [119, 120, 121]. É importante considerar que, como o Al³⁺ tem um raio catiônico de 0,39 Å, inferior ao Zn²⁺ (0,6 Å) [122], a substituição dos átomos de Zn²⁺ no ZnO pelo Al³⁺ geraria uma contração do volume da célula, conforme observado na Tabela 4.4). Esse fenômeno também foi observado por outros autores [115, 110]. Recentemente, foi verificado que quando um catalisador Cu/ZnO/Al é reduzido, a incorporação de Al³⁺ tende a ocorrer

principalmente em sítios tetraédricos regulares do ZnO [110].

As microfotografias obtidas por HRTEM das amostras CZ e CZA3.8 são apresentadas na Figura A.1 A imagem de HRTEM da amostra CZ (Figura A.1a-b) exibiu os planos (002) e (010) de ZnO, enquanto a amostra CZA3.8 mostrou os planos (002) e (-111) (Figura c-d), confirmando a presença da fase *wurzita* do ZnO nos catalisadores. Pela microscopia não foram verificadas as fases CuO, Cu-Zn (liga) e Al₂O₃.

A Figura 4.7 (a-d) exhibe as microfotografias e os padrões SAED para as amostras CZ e CZA3.8, bem como a distribuição de tamanho de partícula para ambas as amostras (Figura 4.7 e-f). É verificado que a amostra CZA3.8 mostra uma faixa de tamanho de partícula mais estreita e também tamanhos menores de partículas em comparação com CZ. A Figura 4.7 (g) exhibe as médias rotacionais calculadas para cada padrão SAED, com a identificação das distâncias interplanares para cada fase identificada (Cu e ZnO).

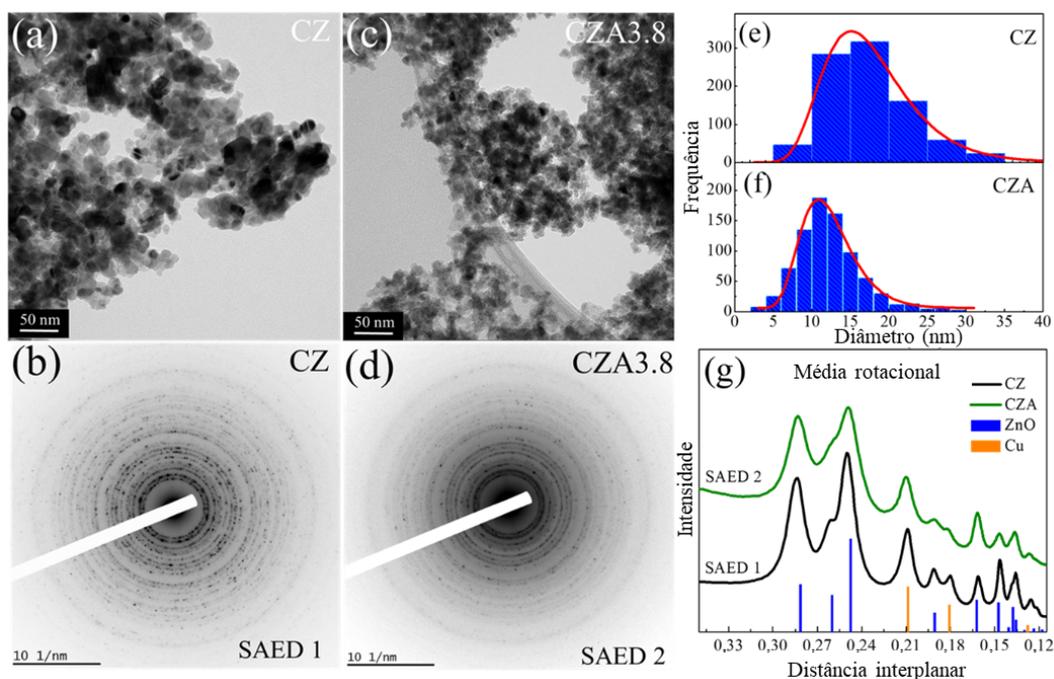


Figura 4.7: Microfotografias das amostras (a)CZ e (b)CZA3.8; Perfis SAED das amostras (c)CZ e (d)CZA3.8; distribuição do tamanho de partículas para as amostras CZ a CZA3.8; média dos rotacionais calculadas para os catalisadores CZ e CZA3.8

Os resultados de EDS mostram boa dispersão de Cu e Zn na superfície do catalisador reduzido (Figura 4.8 a-e). Para o CZA3.8 também foi verificado que todos os elementos presentes estão bem dispersos na superfície do catalisador (Figura 4.8 f-k).

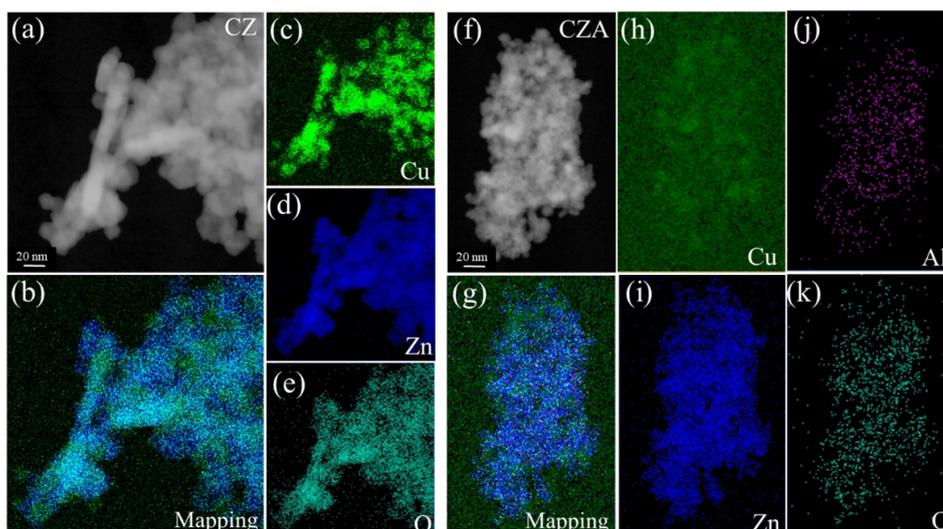


Figura 4.8: Mapeamento por EDS das amostras (a-e) CZ e (f-k)CZA3.8

A análise XPS dos catalisadores oxidados foi realizada para avaliar as modificações que podem ocorrer na superfície causadas pela presença de Al. Os espectros da região Cu 2p dos catalisadores são apresentados na Figura 4.9.

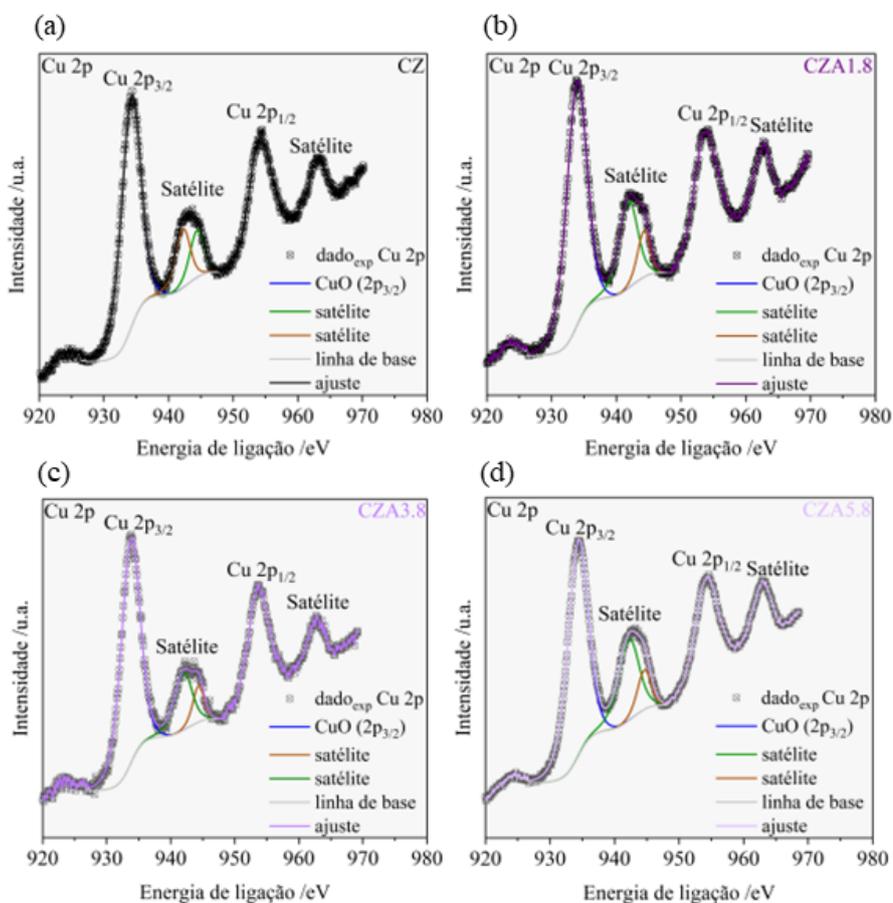


Figura 4.9: Espectros de XPS na região Cu 2p dos catalisadores oxidados (a) CZ; (b) CZA1.8; (c) CZA3.8; (d) CZA5.8.

Para o catalisador CZ, o espectro (Figura 4.9(a)) mostra dois picos mais intensos, um centrado em 934,3 eV (Cu 2p_{3/2}) e o segundo em 954,3 eV (Cu 2p_{1/2}), além de dois picos satélites centrados em 942,3 e 944,5 eV, que sugerem a presença de espécies Cu²⁺ [123]. Não foram observadas alterações significativas nos espectros de Cu 2p após a adição e aumento do teor de Al (Figura 4.9(b)-(d)). Dessa forma, é sugerido que a presença de Al nas amostras oxidadas não impacta, significativamente, o ambiente químico de Cu²⁺. Devido à sobreposição dos picos do Cu 3p com o Al 2p, a variação na quantidade de Al presente na superfície foi verificada pela região do Cu 3s (Figura 4.10(a-d)). Após a deconvolução dos espectros nesta região, observa-se um pico em torno de 117,1 eV (linha vermelha nas Figuras 4.10, b-d), atribuído ao Al³⁺ [124, 125]. A partir desse pico é possível avaliar que CZA5.8 possui a maior quantidade de Al na superfície.

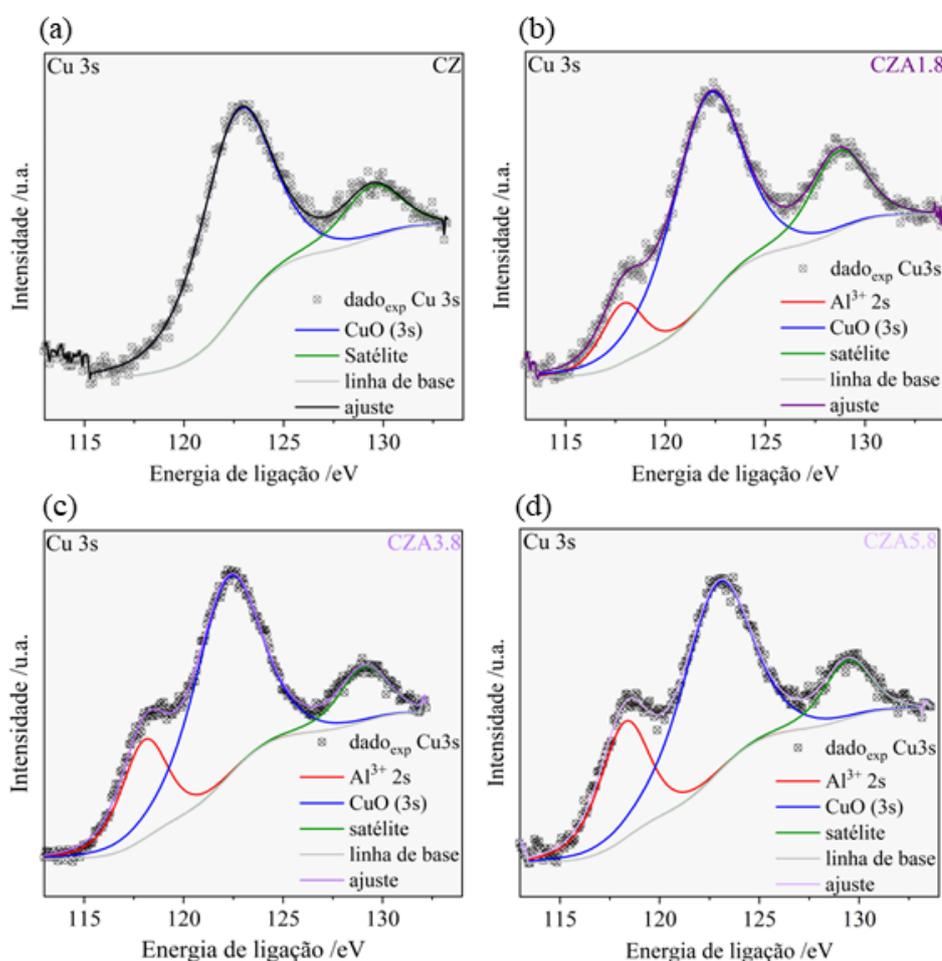


Figura 4.10: Espectros de XPS na região Cu 3s dos catalisadores oxidados (a) CZ; (b) CZA1.8; (c) CZA3.8; (d) CZA5.8.

A Figura 4.11 mostra os espectros na região Zn 2p para os catalisadores em estudo. Para o catalisador CZ, são verificados dois picos de alta simetria

em 1046,3 eV e 1023,2 eV, que correspondem, respectivamente, ao duplete *spin*-órbita 2p_{1/2} e 2p_{3/2}, atribuídos às espécies Zn²⁺ [126, 127]. A diferença de energia entre os picos duplos é de 23,1 eV e é característica do Zn²⁺ ligado ao O na rede do ZnO [128]. Para os catalisadores CZA, independentemente do teor de Al, observa-se um deslocamento de 0,5 eV para energias de ligação mais baixas na região Zn 2p, o que pode ser devido à incorporação de Al³⁺ na rede ZnO. O deslocamento indica uma diminuição dos portadores de carga na superfície do ZnO, com isso, a energia de ligação desta espécie diminui, causando um deslocamento para energias mais baixas, conforme observado nos espectros dos catalisadores CZA1.8, CZA3.8 e CZA5.8 (Figura 4.11).

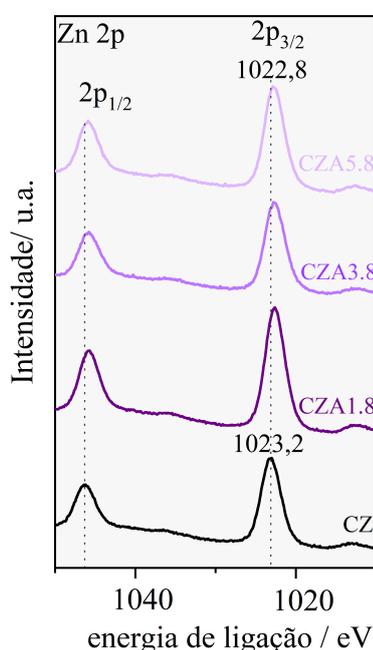


Figura 4.11: Espectros de XPS da região Zn 2p para os catalisadores oxidados

Assim, as análises de DRX e XPS mostram que o Al parece substituir o Zn²⁺ na rede do ZnO e ocasionando mudanças significativas nesta fase, como a formação de defeitos (vacâncias). Conforme descrito na seção de introdução, o fenômeno SMSI entre Cu e ZnO gera partículas muito pequenas de ZnO na fase Cu^o. É de conhecimento da literatura que as nanopartículas apresentam defeitos intrínsecos que podem estar associados às vacâncias aniônicas. Além disso, a presença de Al na rede de ZnO e as vacâncias catiônicas também podem promover a geração de vacâncias aniônicas. De fato, trabalhos anteriores [129, 130] de nosso grupo, empregando Ni/Mg(Al)O, mostraram a presença de vacâncias de oxigênio na superfície do óxido misto. Assim, pode-se sugerir que Zn(Al)O também pode apresentar essas espécies.

Para avaliar o número de vacâncias de oxigênio na superfície do catalisador, as análises de TPSR-CO₂/H₂ e TPD-H₂O foram realizadas. O primeiro está relacionado à RWGS (reação reversa de deslocamento de gás de água). Segundo a literatura [131], dois mecanismos principais, o associativo e o redox, foram propostos para a reação RWGS. O primeiro está associado à formação de espécies carboxila ou formiato, que são espécies intermediárias da reação. O mecanismo redox, o segundo, pode ser descrito da seguinte forma: primeiro, o CO₂ é adsorvido; a seguir, um de seus átomos de O é deslocado para uma vacância aniônica formando CO [129]. Em seguida, o CO é desorvido; finalmente, a vacância é regenerada por H₂, formando H₂O. Considerando as propriedades redox dos catalisadores baseados em Cu, Zn [132], o número de vacâncias pode ser inferido analisando a formação de CO via TPSR-CO₂/H₂. A Figura 4.12 representa os perfis de CO e H₂O do TPSR-CO₂/H₂ dos catalisadores.

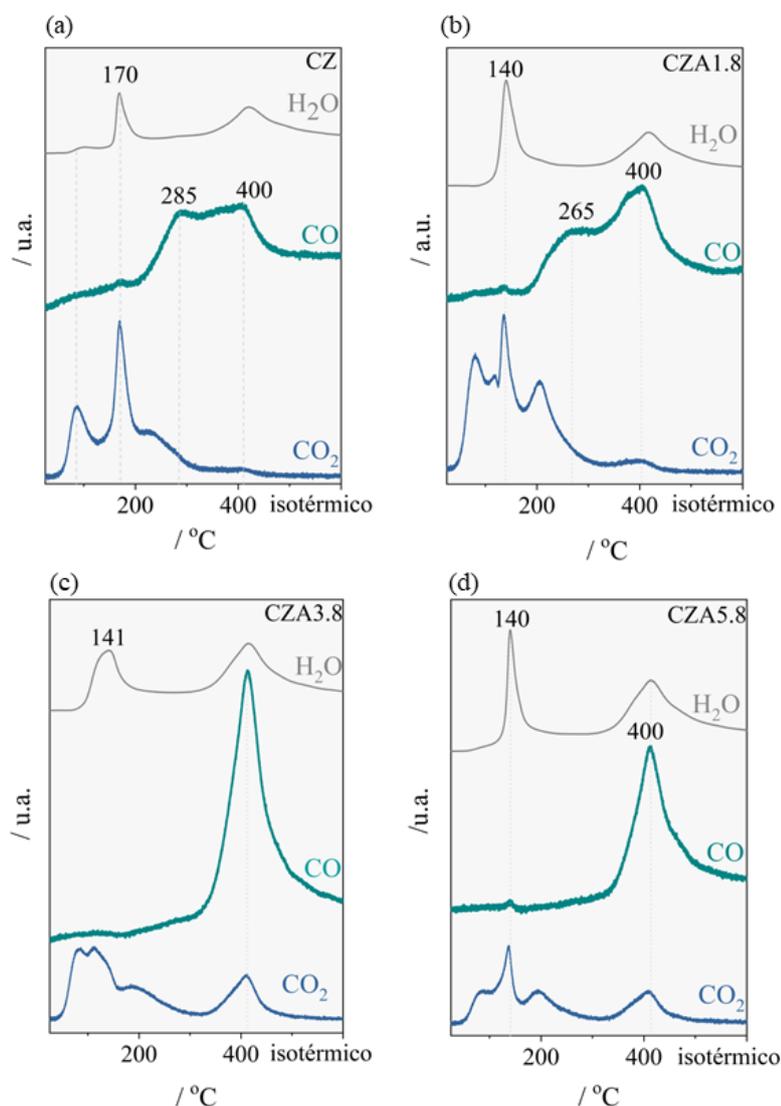


Figura 4.12: Perfis de TPSR-CO₂/H₂ dos catalisadores (a) CZ; (b) CZA1.8; (c) CZA3.8; (d) CZA5.8

O CZ (Figura 4.12 (a)) e o CZA1.8 (Figura 4.12 (b)) mostram perfis de CO semelhantes, com dois picos de CO na faixa de 260-400 °C. Por outro lado, os catalisadores com maiores teores de Al³⁺ exibiram perfis de CO com um único pico a 400 °C (Figura 4.12 (c-d)). O catalisador CZA3.8 mostrou uma maior formação de CO. Uma característica interessante desses dois últimos catalisadores seria a capacidade de reter CO₂ em sua superfície em temperaturas mais altas, sendo esta verificada pelo pico a 400 °C.

A Figura 4.13 exibe os perfis de H₂ obtidos pela análise de TPD-H₂O, os quais foram usados para a determinação da quantidade de H₂ gerada. Em relação à análise de TPD-H₂O, sabe-se que H₂O pode ser dissociada sobre vacâncias de oxigênio, formando duas espécies de OH [133]. Então, essas espécies reagem, formando H₂, e recuperando o oxigênio da rede. Quanto maior a quantidade de H₂ formada, maior o número de vacâncias na superfície do catalisador.

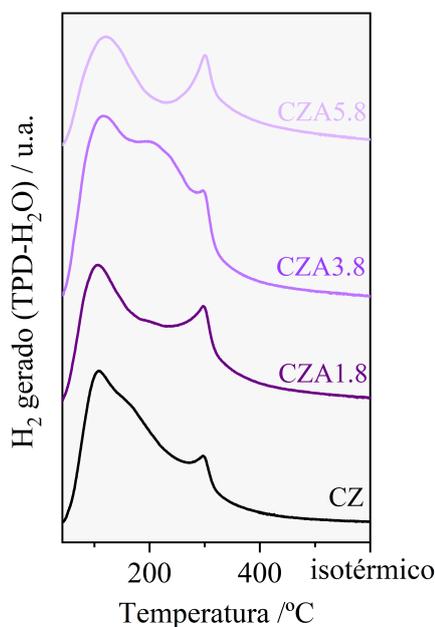


Figura 4.13: Perfis de TPD-H₂O dos catalisadores CZ, CZA1.8, CZA3.8 e CZA5.8

Nesse sentido, a Figura 4.14 mostra a relação entre a quantidade de CO formado por TPSR-CO₂/H₂, H₂ gerado por TPD-H₂O e a quantidade de Al dos catalisadores.

Na Figura 4.14 são observados perfis semelhantes de TPD-H₂O e TPSR-CO₂/H₂. É verificado que tanto a quantidade de CO quanto de H₂ formada na superfície dos catalisadores atingem um máximo quando o teor de Al é de 3,8 at. %. Isso sugere que o CZA3.8 é o catalisador com a maior quantidade de vacâncias de oxigênio na superfície.

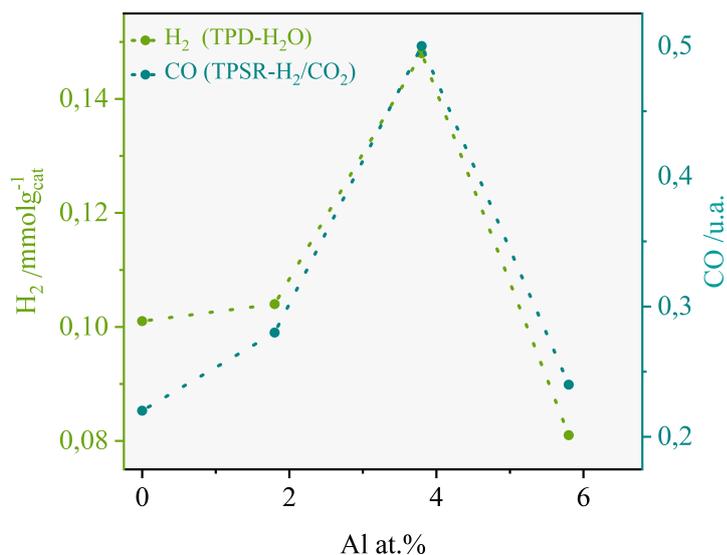


Figura 4.14: Quantidade de H₂ e CO formada por TPD-H₂O e TPSR-CO₂/H₂, respectivamente, para os catalisadores CZ e CZA

Investigações recentes relataram que a basicidade dos catalisadores pode ser um fator importante na promoção de um aumento na seletividade do metanol a partir da hidrogenação do CO₂ [134, 135]. Embora a relação entre basicidade e mecanismo de reação ainda seja pouco discutida, Guo et al. [134] demonstraram que o aumento da força e do número de sítios básicos pode favorecer a etapa de adsorção de CO₂ e promover a formação de metanol. Além disso, esses autores identificaram que aumentando a basicidade a formação de CO é inibida e a seletividade do metanol é aumentada [134].

A Tabela 4.5 mostra as propriedades ácido-básicas dos catalisadores preparados. A análise de TPD-CO₂ foi empregada para quantificar o número de sítios básicos e sua força. Conforme pode-se observar CZ apresenta o maior número de sítios fortes e médios. A adição de Al diminui este número no caso do CZA1.8 que volta a aumentar para CZA3.8 e diminuir com a subsequente adição de Al. Estes resultados não mostram uma correlação clara da presença de Al com a basicidade. Embora Cu⁰ possa adsorver CO₂, os quatro catalisadores apresentaram o mesmo valor de área metálica (Tabela 4.2).

Os efeitos dos sítios ácidos na formação de metanol ainda não são bem elucidados. No entanto, foi relatado que esses sítios podem favorecer a desidratação do metanol em condições de reação, formando DME (dimetil-éter) [136]. No presente caso, esse éter não é observado. Para determinar o número e a força dos sítios ácidos dos catalisadores estudados, foi empregada a análise de TPD-NH₃.

Tabela 4.5: Propriedades ácido-básicas de catalisadores à base de Cu/ZnO: sítios ácidos de força fraca (A_w), média e forte (A_{m+s}) determinados por TPD-NH₃; locais de força básica fracos (B_w), médios e fortes (B_{m+s}) determinados por TPD-CO₂

Catalisador	sítios ácidos		sítios básicos	
	/ $\mu\text{mol}_{\text{NH}_3}\text{g}^{-1}$		/ $\mu\text{mol}_{\text{CO}_2}\text{g}^{-1}$	
	A_w	A_{m+s}	B_w	B_{m+s}
CZ	0	0	16	73
CZA1.8	10	15	22	54
CZA3.8	44	44	23	68
CZA5.8	11	29	11	49

Os resultados (Tabela 4.5) mostram que o Al tem um forte impacto na acidez dos catalisadores CZA. Entre o conjunto analisado, o CZA3.8 foi o que apresentou o maior número de sítios ácidos fortes e médios. Esses sítios ácidos podem favorecer a adsorção de intermediários oxigenados da reação. Além disso, com esses resultados, é possível sugerir que a queda na quantidade de sítios básicos e ácidos observada para o catalisador CZA5.8 pode estar associada à oclusão de sítios por espécies amorfas à base de Al que se depositam na superfície.

4.3.2

Testes Catalíticos

A Figura 4.15 mostra a taxa de consumo de CO₂ e a taxa de formação de metanol obtida a 270 °C (50 atm e razão H₂/CO₂= 3/1) empregando catalisadores CZ e CZA. Conforme observado, o consumo de CO₂ e a taxa de formação de metanol aumentam com o aumento do teor de Al, passando por um máximo de 3,8 at.% Al (CZA3.8). A partir deste valor, é verificada uma diminuição da atividade e seletividade de metanol, sendo o CZA5.8 aquele que apresentou o pior desempenho do conjunto de catalisadores avaliados. Além do metanol, CO e H₂O foram obtidos como produtos da reação. Apenas para o catalisador CZ também foram observados traços de metano. As taxas de formação de CO obtida nas condições avaliadas são apresentadas na Tabela A.2.

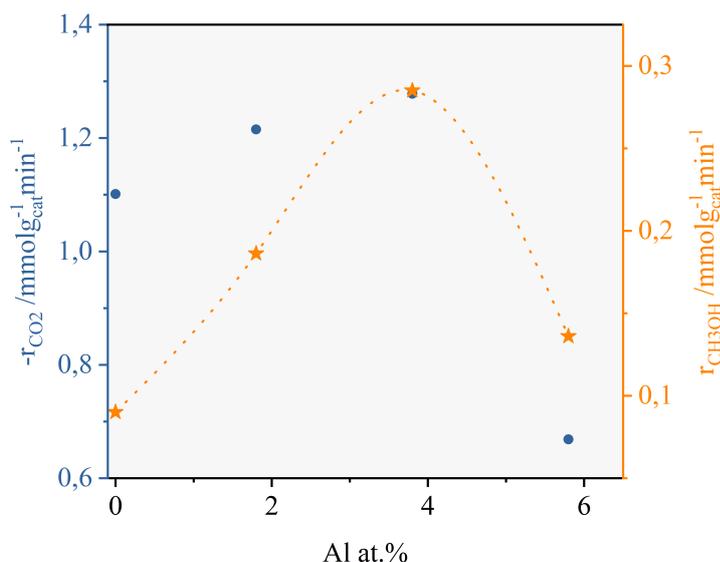


Figura 4.15: Taxa de geração de metanol (r_{CH_3OH}) e taxa de consumo de CO₂ (r_{CO_2}) dos catalisadores de CZ, CZA1.8, CZA3.8 e CZA5.8 obtidos nas seguintes condições: 270 °C, 50 bar e razão molar H₂/CO₂=3/1.

A Tabela 4.6 mostra as conversões e seletividades obtidas para o conjunto de catalisadores analisados. É possível verificar que os valores de seletividade e conversão obtidos estão abaixo dos dados de equilíbrio termodinâmico [45]. As condições foram escolhidas para garantir valores de conversão e seletividade que ofereçam uma precisão no cálculo da taxa. Assim, as condições adotadas para obter conversões próximas a 10% influenciam os valores de seletividade. A partir dos valores das taxas de consumo de CO₂ e do tempo de residência (R_t) (Tabela 4.6), é verificado que a atividade dos catalisadores foi significativamente melhorada pela presença de Al. Os catalisadores CZA1.8 e CZA3.8 são mais ativos que os demais, enquanto CZA3.8 apresenta maior seletividade para o metanol.

Tabela 4.6: Massa de catalisador (W), vazão volumétrica da mistura H₂/CO₂ na alimentação (F_r), conversão de CO₂ (X_{CO_2}), seletividade de metanol e tempo de residência (R_t) nas condições: 270 °C, 50 atm and H₂/CO₂=3/1

Catalisador	W /mg	Fr /mlmin ⁻¹	X _{CO₂} /%	S _{CH₃OH} /%	R _t /ghL ⁻¹
CZ	51	11	11	8.2	76,8
CZA1.8	55	53	11	15	17,3
CZA3.8	52	49	12	22	17,7
CZA5.8	54	33	10	20	27,2

A Figura 4.16 apresenta um gráfico de Arrhenius e o respectivo valor de energia de ativação aparente (E_a) para a formação do metanol para o catalisador de melhor desempenho (CZA3.8) nas condições estudadas.

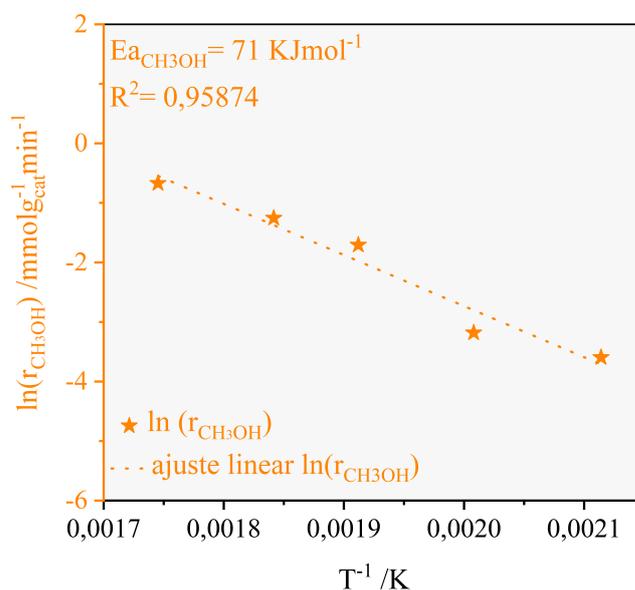


Figura 4.16: Gráfico de Arrhenius obtido a partir das taxas de formação de produtos na faixa de 200-300 °C, 50 atm e razão H₂/CO₂=3/1

A energia de ativação aparente foi obtida na faixa de temperatura de 200-300°C, a 50 atm. O valor da energia de ativação aparente obtido para a formação de metanol é de 71 KJmol⁻¹ (17 Kcalmol⁻¹), estando de acordo com os valores relatados na literatura (na faixa de 10-25 Kcalmol⁻¹) para catalisadores à base de Cu [137, 138]

4.3.3

Avaliação da energia de ativação necessária para a formação de vacâncias no ZnO na presença e ausência de Al

Os cálculos computacionais em DFT foram empregados no intuito de investigar o papel do Al na formação de defeitos na rede do ZnO, conforme verificado pelas análises de DRX, XPS, TPSR-H₂/CO₂ e TPD-H₂O.

O modelo de catalisador proposto para a investigação teórica tem por base estudos prévios como o de Kattel et al. [72], no qual foi identificado que a presença de nanopartículas de ZnO na superfície do Cu(111) favoreciam a formação de metanol a partir da hidrogenação do CO₂. Seguindo a mesma linha, outros estudos têm destacado o efeito SMSI entre Cu-ZnO e sugerido o ZnO como uma fase ativa dos tradicionais catalisadores de Cu/ZnO/Al [65, 54]. Considerando o sistema sem o Al, foi verificado que é necessário fornecer energia para remover um átomo de oxigênio, ou seja, a energia calculada para

essa remoção foi endotérmica em todos os casos avaliados e ilustrados na Figura 4.17. Esse resultado pode ser um indicativo que o sistema sem Al apresenta uma dificuldade para a formação de vacâncias de oxigênio. É importante destacar que, no modelo simulado, a partícula de ZnO não apresenta um ordenamento periódico de longo alcance para se justificar o uso do termo "vacância", contudo, na presente discussão, esse termo é utilizado para designar a ausência de um átomo de oxigênio da sua posição regular na partícula de ZnO proposta no modelo.

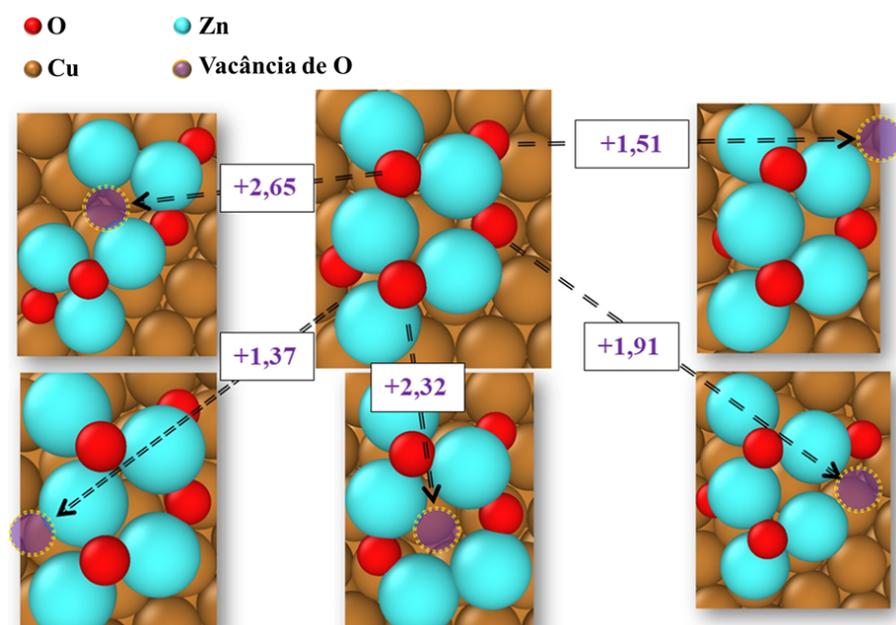


Figura 4.17: Energias de formação de vacâncias de oxigênio calculadas por DFT para o sistema Cu/ZnO

A presença do Al como dopante foi investigada a partir da substituição de um átomo de Zn por Al (AlZnO_x/Cu) (Figura 4.18). Todas as posições de Zn foram avaliadas como possíveis sítios de dopagem. A posição energeticamente mais favorável resultou em uma configuração na qual o Al adotou uma geometria quase plana, formando uma espécie AlO_3 . Os cálculos indicam que é energeticamente favorável que um Zn seja substituído por Al. Além disso, essa substituição é estabilizada pela concomitante formação de uma lacuna de oxigênio, mostrando que, nesse caso, a formação de vacâncias é energeticamente favorável.

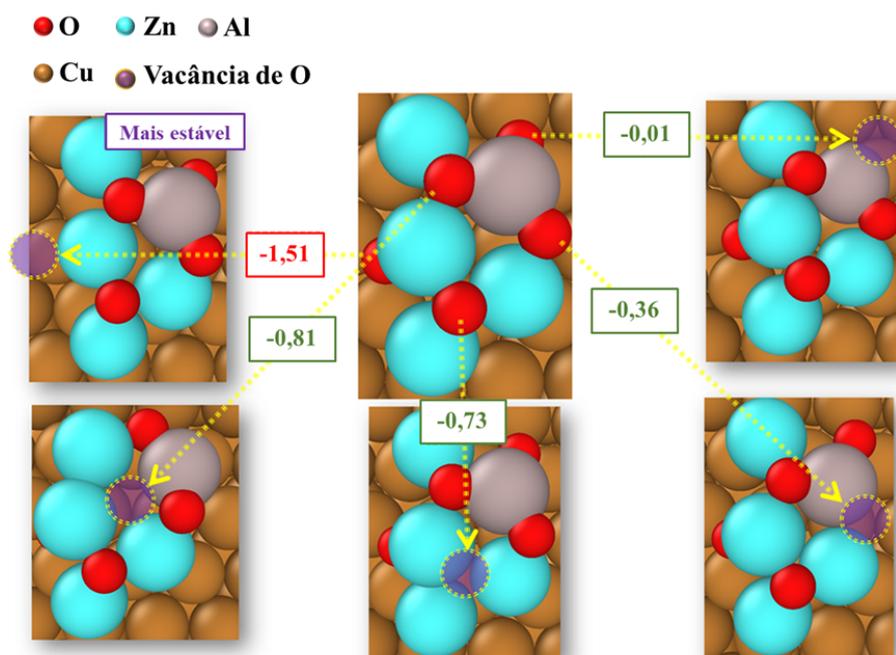


Figura 4.18: Energias de formação de vacâncias de oxigênio calculadas por DFT para o sistema Cu/ZnO/Al

4.4 Observações

Analisando a curva de seletividade para metanol versus concentração de Al (Figura 4.15), quantidade de CO gerado via TPSR e H₂ gerado via TPD de H₂O (Figura 4.14) versus concentração de Al nos catalisadores, observa-se o mesmo formato de curva tendo todas como máximo o teor de 3,8 % at Al. Este comportamento mostra uma clara correlação entre a quantidade de vacâncias nos catalisadores geradas pelo Al no ZnO e o comportamento catalítico. Estes dados mostram que o Al afeta diretamente o comportamento catalítico do sistema, pois promove a formação de vacâncias.

As análises de DRX mostraram mudanças significativas nos parâmetros de rede do ZnO, o que sugere a substituição dos cátions Zn²⁺ por espécies Al³⁺, levando a uma contração da célula unitária do ZnO, causada pela diferença nos raios catiônicos entre Al³⁺ e Zn²⁺ [110, 122]. A Figura 4.19 mostra a relação entre a variação do volume de célula do ZnO e a quantidade de Al. Uma diminuição acentuada é verificada no volume da célula ZnO para teores de Al entre 0 e 3,8%at (Figura 4.19). A partir de 3,8% at de Al o tamanho da célula praticamente não se altera. Esse comportamento pode indicar que em aproximadamente 3,8% de Al a célula de ZnO não poderia mais adicionar esse elemento na rede porque atingiu o limite de solubilidade. Na literatura relatada para nanopartículas de Al-ZnO₂, um valor limite de solubilidade de

Al em ZnO está na faixa de 2,97-6% [139, 140]. É importante ressaltar que a diminuição da atividade catalítica para teores superiores a 3,8% pode estar associada à formação de outras espécies ou fases de Al [139], que podem estar ocluindo sítios ativos da reação [141] e possivelmente alterando as propriedades dos catalisadores, tais como, formação de vacâncias, acidez e basicidade.

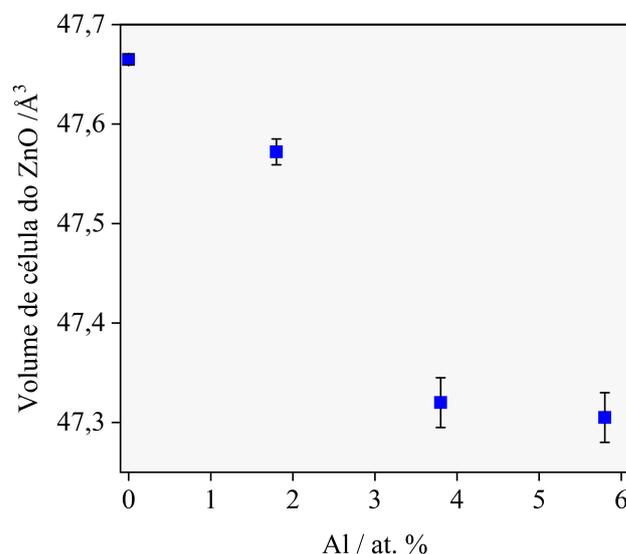


Figura 4.19: Variação do volume da célula do ZnO com a variação do teor de Al

Conforme verificado, a acidez e basicidade dos catalisadores CZA são fortemente afetadas quando o teor de Al ultrapassa 3,8% at, podendo ser um indicativo da formação dessas espécies ou fases de Al. A quantidade de sítios ácidos é maior para o catalisador CZA3.8, que apresentou a maior taxa de formação de metanol entre o conjunto analisado.

Além disso, também foi verificado no DRX que a presença de Al favorece a formação de cristalitos menores, característica desejável para catalisadores Cu/ZnO. Essa característica tende a favorecer a exposição de espécies de Zn e Cu na superfície, promovendo a formação de metanol [68, 103, 142]. Além disso, as análises de DRX e microscopia mostraram uma diminuição no tamanho do cristal e da partícula, respectivamente. A partir desses dados e cálculos computacionais, é possível sugerir que o Al pode ter um papel relevante na formação de pequenas partículas do AlZnO_x na superfície do catalisador em condições de reação. Kattel et al.[72] propuseram que os sítios ativos para a formação de metanol seriam pequenas espécies de ZnO_x formadas pelo efeito SMSI com o cobre. Testes catalíticos mostraram que CZ pode gerar metanol. No entanto, a adição de Al ao catalisador até atingir 3,8%at aumentou significativamente a taxa de formação de metanol. Dessa forma, é possível que

o Al promova a formação dessas pequenas partículas defeituosas que podem participar ativamente da reação.

Alguns grupos de pesquisa têm relatado que a incorporação de Al³⁺ na rede de ZnO tende a promover a formação de defeitos do tipo vacância neste óxido [110, 73, 115, 143]. Sabe-se pela estequiometria de defeitos que a substituição não aliovalente de Al³⁺ em sítios de Zn²⁺ tende a causar a formação de vacâncias catiônicas de Zn²⁺. No entanto, pouco se discute na literatura sobre o papel desses defeitos na catálise heterogênea. Por outro lado, a presença de vacâncias de oxigênio verificadas experimentalmente concorda com resultados de outros estudos envolvendo catalisadores Cu/ZnO/Al e sugere que tais defeitos podem ter um papel mais relevante na formação de metanol a partir da hidrogenação de CO₂.

Os cálculos teóricos confirmaram que a formação de uma vacância de oxigênio é facilitada quando ocorre a substituição de Zn²⁺ por Al³⁺. Esse processo de substituição e formação de vacância promove a exposição de sítios coordenativamente insaturados de Zn, os quais podem também melhorar a reatividade do catalisador. Assim, os cálculos indicam que a presença do Al na estrutura do ZnO tende a favorecer a formação de defeitos de oxigênio. Recentemente, foi demonstrado que as vacâncias de oxigênio podem ser sítios estabilizadores de intermediários de reação e podem diminuir a energia de ativação da reação [143]. De fato, os resultados teóricos obtidos nesse estudo estão em boa concordância com os experimentos (DRX, XPS, TPSR-CO₂/H₂ e TPD-H₂O), que apontam para a geração de vacâncias de O após a dopagem com Al. Nesse contexto, fica evidente que o Al tem um papel muito mais relevante na síntese de metanol a partir do CO₂.

4.5

Conclusão

Neste capítulo foi investigado o papel do Al em catalisadores Cu/ZnO/Al quando empregado na síntese de metanol a partir de CO₂ e H₂, em condições operacionais industriais de temperatura, pressão e razão de H₂/CO₂. Os resultados mostraram que existe uma quantidade de Al que promove uma máxima taxa de formação de metanol nessas condições. Além disso, foi verificado que o Al exerce a função de promotor estrutural e favorece a formação de vacâncias de oxigênio ao substituir o Zn na rede do ZnO. Tais defeitos podem atuar como sítios de adsorção para a molécula de CO₂ e intermediários da reação, promovendo a hidrogenação do CO₂ a metanol. Sendo assim, o conhecimento obtido neste estudo pode ser um caminho para entender melhor este catalisador, favorecendo a otimização deste sistema

e fornecendo informações fundamentais para o desenvolvimento de novos e promissores catalisadores para obtenção de metanol por rotas sustentáveis.

5

Os catalisadores de In_2O_3 e de ZrO_2 como alternativa para síntese de metanol a partir da hidrogenação do CO_2

5.1

Introdução

O In_2O_3 tem despertado o interesse nos mais diversos campos da ciência e tecnologia, dentre eles, a catálise heterogênea. Como catalisador, seu uso tem sido explorado, principalmente, em reações como a hidrogenação do CO_2 para metanol[11] e olefinas [144], a síntese de isobuteno a partir de etanol [145, 146] e a desidrogenação do propano [147]. Dentre os diversos fatores que despertam o interesse nesse óxido pode-se destacar a presença de vacâncias de oxigênio intrínsecas à sua estrutura quando na forma cúbica (Ia-3)[148], Além disso, esse óxido tem demonstrado uma admirável capacidade de formar vacâncias de oxigênio, principalmente quando em contato como a ZrO_2 [11, 145, 146, 149]. Essas vacâncias atuam como sítios de adsorção [150, 151, 152], sítios básicos fortes (de Brønsted)[153], promovem as propriedades redox [153, 129], entre outras propriedades.

No que se refere ao uso do sistema $\text{In}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ na síntese de metanol, inicialmente foi reportado que a interação entre as nanopartículas dos óxidos citados era capaz de promover um aumento significativo na quantidade de vacâncias de oxigênio, o que resultava em uma seletividade superior para metanol comparado ao In_2O_3 puro [11]. Contudo, a real causa desse comportamento não é bem compreendida e estimulou outros estudos a investigarem esse fenômeno. Posteriormente, foi reportado que, embora as vacâncias de oxigênio do In_2O_3 poderiam promover a dissociação de H_2 , o desempenho catalítico para essa etapa na reação de hidrogenação direta do CO_2 para metanol poderia ser melhorada a partir a adição de metais, como o Pd [12, 78]. Nesse sentido, novas pesquisas foram desenvolvidas na busca de um catalisador de M- In_2O_3 , onde M é um metal) que favorecesse a etapa de dissociação de H_2 e promovesse a síntese de metanol. Dentre esses estudos, alguns exploraram o uso de diferentes promotores, como Ni [154], Pt[155, 15], Rh[84, 156], Re [157] e Au [16]. Outros investigaram a influência do preparo desses materiais no desempenho catalítico [158, 159] e, mais recentemente, alguns grupos têm investigado os catalisadores

de In_2O_3 promovidos por metais e suportados na ZrO_2 [82, 81, 80]. Em geral, todas essas modificações e investigações têm promovido efeitos positivos para a reação em questão.

Apesar de todo o esforço para elucidar a interação que ocorre entre In_2O_3 e ZrO_2 , esse fenômeno ainda intriga e protagoniza pesquisas ao redor do mundo. Além disso, tem sido reportado na literatura que o ZrO_2 modificado pelo Zn pode ser um possível catalisador para a obtenção de metanol pela hidrogenação direta do CO_2 [84, 99]. Contudo, não há na literatura investigações sobre o uso do ZnO- ZrO_2 como um suporte para os catalisadores de In_2O_3 . Diante disso, um questionamento norteia o presente estudo: poderiam os efeitos da interação entre In_2O_3 - ZrO_2 serem aprimorados pelas modificação tanto no In_2O_3 quanto no ZrO_2 ?

Como ponto de partida para essa investigação, foi escolhido o preparo dos catalisadores pela mistura física dos óxidos puros e modificados. Isso pois, recentemente, nosso grupo investigou os catalisadores de $\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ em outra reação [146] e identificou que a interação entre os óxidos era promovida também em misturas físicas, gerando um catalisador enriquecido em vacâncias de oxigênio, as quais poderiam ser consequência da interação desses óxidos quando em contato.

No campo teórico e computacional, o In_2O_3 e o $\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ também têm despertado a atenção para investigações científicas. Por exemplo, Cannizzaro et al [160] empregaram a DFT para investigar o papel de diferentes átomos isolados na superfície do $\text{In}_2\text{O}_3(111)$ e verificaram que Pd, Pt e Rh apresentavam energias de formação de vacâncias de oxigênio semelhantes, contudo, sendo o Pd um promotor mais eficiente no modelo proposto. Jiang et al [161], empregando o DFT, constatou que a adição de pequenas quantidades de H_2O à mistura de reagentes poderia favorecer a formação de metanol via rota do formiato (Capítulo 2, seção 2.8), contudo, os autores também verificaram que um excesso de H_2O desfavorece a síntese de metanol pela hidrogenação direta do CO_2 . Embora as técnicas a partir da DFT, permitam investigações mecânicas e auxiliem na descrição de diversas propriedades de catalisadores, como formação de defeitos e determinação de sítios ativos [162, 163], esses cálculos costumam ter um custo computacional relativamente elevado se aplicados para sistemas com um grande número de átomos [164]. Por outro lado, a dinâmica molecular clássica (DM), embora limitada em alguns aspectos, permite a simulação de sistemas com um maior número de átomos com um custo computacional reduzido em relação às técnicas em DFT [165].

Como exemplo do uso da DM, pode-se destacar o estudo de Liu et al [166], no qual os autores avaliaram a estabilidade da superfície de nanopartículas de

catalisadores (de Fe, Ni, Pd, Ru, Pt, entre outros) com tamanhos entre 1-10nm quando submetidas a temperaturas elevadas, e verificaram que o aumento da temperatura acima de 800K poderia favorecer a formação de átomos isolados distintos na superfície e promover a formação de uma superfície ativa para a catálise. Isso reflete uma das vantagens da DM quando aplicada à estudos de nanocatalisadores: permitir a simulação de nanopartículas sob diferentes condições de pressão e temperatura. Por outro lado, a partir da DM é também possível investigar fenômenos como a mobilidade de rede de óxidos puros ou dopados [167], auxiliando na compreensão dos efeitos de dopantes na mobilidade de oxigênio, a qual pode estar relacionada com a redutibilidade de óxidos na catálise [168]. Tais exemplos ressaltam a capacidade da DM ser uma interessante ferramenta computacional na catálise e enfatizam sua utilidade na descrição de sistemas como o $\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$.

Sendo assim, o objetivo desse trabalho é investigar os catalisadores a base de In_2O_3 e ZrO_2 , introduzindo modificações tanto na fase In_2O_3 quanto no suporte (ZrO_2), buscando obter um novo catalisador e compreender os efeitos dessas modificações, com destaque para a formação de vacâncias e sua relação na síntese do metanol pela hidrogenação direta do CO_2 . Para isso, técnicas experimentais e computacionais, como a dinâmica molecular clássica, serão aliadas na busca de compreender esse fenômeno e a auxiliar na descrição desses catalisadores.

5.2

Metodologia

Neste tópico é apresentada a metodologia aplicada ao presente capítulo, iniciando por uma breve compreensão dos catalisadores de In_2O_3 e ZrO_2 do ponto de vista da dinâmica molecular. Em seguida, é abordado o preparo dos catalisadores na forma pura, dopada e misturas. A seguir são apresentadas as técnicas empregadas para caracterização desses materiais e as condições adotadas para a avaliação do desempenho catalítico.

5.2.1

Cálculos computacionais a partir da dinâmica molecular clássica

A metodologia para os estudos de dinâmica molecular foi composta, basicamente, de quatro etapas:

a- Elaboração dos arquivos de entrada contendo as posições atômicas e demais informações pertinentes (parâmetros da rede, carga, tipos de átomos, entre outras);

- b- Seleção e validação do potencial interatômico (campo de força) para os sistemas atômicos;
- c- Simulação das propriedades de interesse (e escolha adequada dos parâmetros e condições);
- d- Tratamento e visualização de dados em softwares auxiliares.

5.2.1.1

Elaboração dos arquivos de entrada para as simulações

Os arquivos de entrada contendo as posições atômicas de cada sistema a ser simulado (In_2O_3 , ZrO_2 e mistura $\text{In}_2\text{O}_3+\text{ZrO}_2$) foram gerados a partir de um código em *Python*, usando a biblioteca *Atomic Simulation Environment* (ASE). Para todos os sistemas foi considerado o modelo de íon-rígido, o qual não considera a polarizabilidade dos íons e os trata como esferas rígidas.

A fase fluorita defeituosa do In_2O_3 (grupo espacial Ia-3) foi a de interesse para o presente estudo. Essa fase é descrita por uma célula unitária composta por 80 átomos dos quais 48 são oxigênio (sítio 48e), 8 são átomos de In ocupando sítios b (8b) e 24 átomos de In ocupando sítios d (24d) [169], conforme a notação de *Wyckoff*. Ao longo do estudo, foram utilizadas supercélulas de In_2O_3 , cujas posições atômicas foram obtidas por ficha cristalográfica (ICSD-14387). Uma representação didática de uma célula unitária do In_2O_3 , destacando os diferentes tipos de sítios bem como a presença de vacâncias de oxigênio estruturais inerentes a esse óxido, é apresentada na Figura 5.1

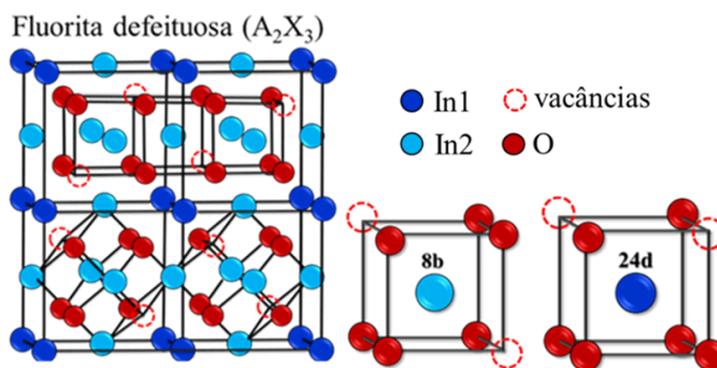


Figura 5.1: Representação da célula unitária do In_2O_3 . Adaptado de: [170]

A estrutura monoclinica da ZrO_2 é pertencente ao grupo espacial P21c e é descrita por uma célula unitária contendo átomos de Zr com coordenação 7 e dois tipos de coordenação diferentes para o oxigênio, um tipo com coordenação 3 e outro de coordenação 4. A representação dessa estrutura obtida a partir da visualização da ficha cristalográfica (ICSD-18190) no Software Vesta [171] é apresentada na Figura 5.2. Para os estudos de dinâmica molecular, foram

utilizadas supercélulas de ZrO_2 , para as quais as posições atômicas empregadas foram extraídas de dados cristalográficos reportados na literatura (ICSD-18190).

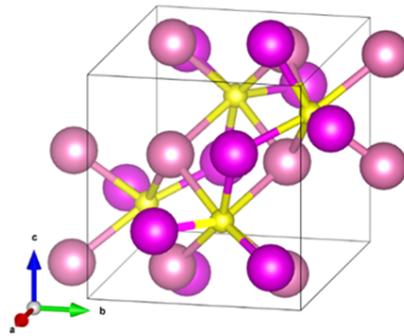


Figura 5.2: Representação de uma célula unitária da ZrO_2 monoclinica. As esferas amarelas representam as espécies de Zr, as esferas rosa-escuro representam o O de coordenação 3 e as esferas rosa claro representam o segundo tipo de O, com coordenação 4.

Para as misturas físicas foram considerados dois sistemas distintos: um composto de uma superfície de $3 \times 3 \times 3 \text{ In}_2\text{O}_3(111)$ sobre uma superfície $5 \times 5 \times 4 \text{ ZrO}_2(111)$ e o segundo, invertido, considerando uma superfície $5 \times 5 \times 4 \text{ ZrO}_2(111)$ sobre $3 \times 3 \times 3 \text{ In}_2\text{O}_3(111)$.

Na Figura 5.3 são representados os exemplos de sistemas utilizados neste estudo, os quais foram gerados partir dos códigos em Python e visualizados no Software Ovito (versão 3.4.1, 2021).

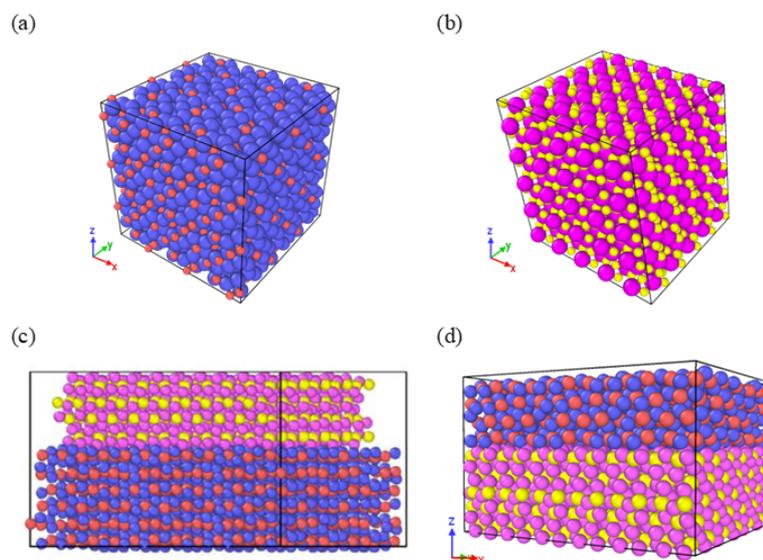


Figura 5.3: (a) Supercélula $3 \times 3 \times 3$ do In_2O_3 ; (b) supercélula $5 \times 5 \times 5$ do ZrO_2 ; (c) Modelo de $\text{ZrO}_2(111)$ sobre $\text{In}_2\text{O}_3(111)$; (d) Modelo de $\text{In}_2\text{O}_3(111)$ sobre $\text{ZrO}_2(111)$;

Na Figura 5.3, os átomos de In são representados em vermelho, os átomos de oxigênio do In_2O_3 são representados em roxo, os átomos de Zr estão em amarelo enquanto os átomos de oxigênio do ZrO_2 são de cor rosa.

5.2.1.2

Campo de força

Para a execução dos cálculos de dinâmica molecular foi utilizado um potencial interatômico de Buckingham-Coulomb (equação 5-1)[172], o qual é normalmente empregado para descrever as interações em sistemas iônicos. Ele consiste em uma extensão do modelo proposto por Buckingham somado a um termo que considera a interação de Coulomb. O potencial de Buckingham permite modelar a energia de repulsão de Pauli e a energia de Van der Waals para descrever a interação de dois átomos que não estão diretamente ligados, mas que se encontram separados por uma determinada distância [173]. Enquanto o termo de Coulomb é usado para descrever as interações eletrostáticas do sistema.

$$U(r) = A \exp\left(\frac{-r_{ij}}{\rho}\right) - \left(\frac{C}{r_{ij}^6}\right) + \left(\frac{q_i q_j}{r_{ij}}\right) \quad (5-1)$$

Onde: A, ρ e C são constantes obtidas empiricamente; r_{ij} representa a distâncias entre os átomos i e j; q_i e q_j são as cargas dos átomos i e j, respectivamente.

Os parâmetros do A, ρ e C do potencial usados para descrever as interações bem como as respectivas referências são apresentados na Tabela 5.1. É importante destacar que a contribuição das interações do tipo cátion-cátion é desprezível para potenciais de curto alcance devido a distância entre essas espécies ser relativamente grande quando comparado ao raio catiônico. Por isso, os parâmetros das interações $\text{In}^{3+}\text{-In}^{3+}$ e $\text{Zr}^{4+}\text{-Zr}^{4+}$ não constam na Tabela 5.1.

As simulações foram realizadas no software LAMMPS (versão 3, março de 2020)[176]. Para as unidades foi utilizado o estilo metal e para os cálculos foi empregado um raio de corte de 10 Å para as interações de Buckingham e de 25 Å para as de Coulomb, conforme proposto na literatura [169]. As interações de longo alcance foram calculadas usando a soma de Ewald, sem utilizar correções para longo alcance.

Tabela 5.1: Parâmetros do potencial interatômico de Buckingham para descrever os sólidos In_2O_3 , In_2O_3 com defeitos substitucionais, ZrO_2 e o modelo de mistura física.

par	A/eV	ρ	C /eVÅ ⁶	ref.
In_2O_3 e In_2O_3 dopado				
In^{3+} _ O^{2-}	1498,651	0,3405	33,2	[169]
Zr^{4+} _ O^{2-}	1024,600	0,3760	0,0	[174]
O^{2-} _ O^{2-}	22764,000	0,1490	32,0	[169]
Pt^{2+} _ O^{2-}	2561,61	0,32	0,0	[175]
ZrO_2				
Zr^{4+} _ O^{2-}	1024,600	0,3760	0,0	[174]
O^{2-} _ O^{2-}	22764,000	0,1490	27,89	[174]

5.2.1.3

Validação dos potenciais interatômicos do In_2O_3 e ZrO_2

Para a validação do potencial interatômico do In_2O_3 o arquivo de entrada consistiu em uma supercélula de tamanho 4x4x4. Pelas simulações foram determinados o parâmetro de rede, o módulo de *Bulk* e o coeficiente de expansão térmica e comparados com dados experimentais. Para a determinação do parâmetro da rede, foram simulados, a temperatura ambiente, diferentes parâmetros de rede em um *ensemble* NVT (temperatura e volume constantes), por 4 ps e um tempo por passo de 0,2 fs. A partir do Software OriginGraph (versão 8.0) os dados obtidos de energia potencial por átomo e os parâmetros de rede foram ajustados a um polinômio de grau 3 no intuito de determinar um mínimo local, o qual corresponde ao parâmetro de equilíbrio da rede, simulado para o In_2O_3 . A partir desse ajuste de dados foi possível determinar o módulo de *Bulk*, conforme a equação 5-2 [177]

$$B = -V \frac{\partial P}{\partial V_T} = \left(\frac{N}{9a_0} \right) \left(\frac{\partial^2 E}{\partial a^2} \right) \quad (5-2)$$

Onde: B é o módulo de *Bulk*; V é o volume (temperatura constante); P é a pressão; N é o número de átomos na célula unitária; a_0 é o parâmetro de equilíbrio da rede, E é a energia potencial; a é parâmetro da rede.

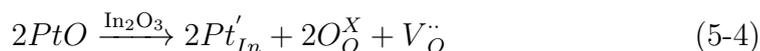
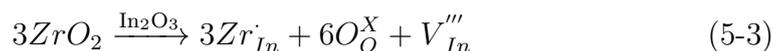
O coeficiente de expansão linear foi calculado a partir de uma corrida em *ensemble* NVT com passos de 4ps para equilibração e de 0,2 ps para as medidas, utilizando um tempo de 0,2 fs por passo empregando diferentes temperaturas. Os parâmetros de rede para cada temperatura foram simulados e utilizados para a obtenção de um gráfico de alongamento x diferença de temperatura. A partir do ajuste linear dos dados foi obtido o coeficiente de expansão linear, como o coeficiente angular da reta ajustada.

Para a ZrO_2 , pela estrutura de interesse ser monoclinica, a validação do potencial foi realizada pelo número de coordenação.

5.2.1.4

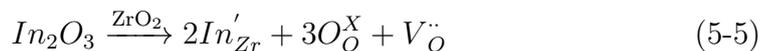
Determinação do Coeficiente de difusão dos átomos em cada sistema

Para o In_2O_3 foram estudados o efeito das vacâncias de oxigênio e da substituição do In^{3+} por dopantes (Zr^{4+} e Pt^{2+}) na difusão das espécies. Para investigar o efeito das vacâncias de oxigênio foi considerada uma supercélula $3 \times 3 \times 3$, da qual foram removidos 65 átomos de oxigênio, correspondendo a 3% do número total de átomos na supercélula. O efeito da dopagem pelo Zr^{4+} foi investigado em uma supercélula $3 \times 3 \times 3$ contendo 22% de cátions de In^{3+} substituídos pelo Zr^{4+} (195 cátions de Zr^{4+}) e descrito conforme a equação 5-3. Para a substituição com Pt^{2+} foi considerada apenas 15% de Pt^{2+} (correspondendo a 130 cátions de Pt^{2+}) em uma supercélula de $3 \times 3 \times 3$ de In_2O_3 , conforme descrita pela equação 5-4.



As composições simuladas foram determinadas de forma a obter sempre a mesma quantidade de vacâncias na rede do In_2O_3 .

Para investigar os efeitos das vacâncias de oxigênio e da substituição de cátions de Zr^{4+} pelo In^{3+} foram empregadas supercélulas de ZrO_2 de tamanho $5 \times 5 \times 5$. Foi considerada uma composição de 3% de vacâncias de oxigênio, o que corresponde à remoção de 45 cátions de O^{2-} . Com relação ao efeito do In como dopante, foi considerada a substituição de 90 cátions de Zr^{4+} por In^{3+} , randomicamente, correspondendo à formação de 45 vacâncias de oxigênio como defeitos compensadores de carga (equação 5-5).



As simulações para a determinação do coeficiente de difusão de cada espécie foi realizado a partir do deslocamento quadrático médio (MSD, *Mean Square Displacement*) o qual era determinado a cada 100 tempos por passo, para cada átomo. As simulações foram realizadas em três etapas: a primeira foi uma minimização (*style cg*) sob pressão zero, seguido de uma corrida de equilíbrio a 50 ps em NPT sob diferentes temperaturas e pressão de

1,01325 bar e, por fim, uma segunda corrida em NPT (temperatura e pressão constantes) a 1000ps nas diferentes temperaturas escolhidas a 1,01325 bar. As temperaturas selecionadas foram de 850, 900, 950 e 1000 °C. Para as simulações, foram considerados os parâmetros dos pares O^{2-} - O^{2-} como os do óxido base, porém, para a mistura física, foi considerado os parâmetros descritos por Kilo et al. [174], uma vez que, de acordo com a literatura [178], a interação entre os pares de oxigênio pode ser considerada a mesma em toda a mistura.

Os dados obtidos para o deslocamento quadrático médio foram tratados com o software OriginGraph (versão 8.0). Os dados obtidos foram plotados em um gráfico de MSD (*mean squared displacement*)x tempo. O coeficiente de difusão foi obtido após um ajuste linear dos dados, desconsiderando a região transiente inicial dos gráficos. A difusividade foi calculada a partir do coeficiente angular da reta ajustada no gráfico, conforme a equação 5-6.

$$MSD = r^2_1(t) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (r_i(t) - r_i(0))^2 = 6D_t(t \rightarrow \infty) \quad (5-6)$$

Onde, D é o coeficiente de difusão, t é o tempo e $r_i(t)$ é a posição do átomo i no tempo t.

A difusividade (D) em cada temperatura e a sua respectiva energia de ativação foram determinadas pela equação de difusividade linearizada (Equação 5-7 [179])

$$\ln(D) = \ln(D_0) - \frac{E_a}{RT} \quad (5-7)$$

É importante destacar que as temperaturas selecionadas são superiores aquelas usualmente utilizadas em reações que empregam esses materiais como catalisadores. No entanto, as temperaturas foram extrapoladas para que houvesse uma melhor visualização e compreensão do fenômeno nesses sistemas.

Para uma visualização das trajetórias aniônicas foram geradas imagens de linhas de trajetórias para o oxigênio a partir do último arquivo de saída das simulações em *ensemble* NPT.

5.2.2

Preparo dos Catalisadores

5.2.2.1

Preparo do In_2O_3

O In_2O_3 foi preparado a partir do método de precipitação abrupta. Foi utilizado como sal precursor o $\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Sigma Aldrich), como solvente H_2O ultrapura e como agente precipitante uma solução aquosa de NH_4OH (23% $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$). Basicamente, o método consistiu na total diluição do sal precursor no solvente (180 mL de H_2O Ultrapura, nas condições 18m Ω a 25,8 °C, para preparo de 8 g de In_2O_3), seguida da adição dessa solução formada à solução contendo o agente precipitante, levando à formação de um precipitado branco. O precipitado formado foi filtrado e lavado com água deionizada até atingir pH=7,0. Após o processo de lavagem, o sólido foi calcinado em mufla a 500 °C/4h, sob fluxo de ar sintético de 30 mLmin⁻¹. Por fim, o sólido calcinado foi macerado e peneirado em malha MESH 250.

5.2.2.2

Preparo dos catalisadores de In_2O_3 dopados: troca-iônica

Tradicionalmente, o método de troca iônica envolve a troca de íons a partir de interações eletrostáticas com a superfície do suporte [180, 181]. Nesse sentido, para que a troca iônica ocorra, é importante atentar às cargas da superfície do suporte, a qual podem ser ajustadas pelo controle do pH da suspensão durante a reação. Para as partículas, haverá um valor de pH para o qual as cargas são nulas, a este ponto pode-se chamar de “ponto isoelétrico” [182]. Se o pH da suspensão for maior que o pH do ponto isoelétrico do óxido suporte, a superfície das partículas desse óxido tende a assumir uma carga negativa e, portanto, atraem cátions. Por outro lado, caso o pH da suspensão for menor do que o pH do ponto isoelétrico, a superfície tenderá a atrair ânions. [181]

Portanto, para este método de preparo, é importante atentar para a natureza das espécies que se deseja adicionar à superfície do suporte, ao ponto isoelétrico desse suporte, bem como ao pH da suspensão. A natureza das espécies, por sua vez, pode variar dependendo do sal precursor utilizado no preparo. Em relação ao ponto de carga neutra para o caso do In_2O_3 , é sabido que seu ponto isoelétrico ocorre em pH=8,7 [182, 183]. Sendo assim, tem-se as seguintes considerações para a presente metodologia:

- Se: pH da suspensão > 8,7, a superfície das partículas de In_2O_3 se torna carregada negativamente, atraindo para si os cátions em solução;

- Se: pH da suspensão < 8,7, a superfície das partículas do In_2O_3 se torna positivamente carregada, atraindo os ânions em suspensão;

Com essas informações, é possível descrever o modo de preparo dos catalisadores dopados. A síntese proposta é uma modificação da metodologia utilizada por Ye et al. [184] para catalisadores de Ir- In_2O_3 , a qual também embasou a escolha do teor de 0,2% em massa para os elementos dopantes. Primeiramente, foi preparada sob temperatura de 30 °C, uma solução do sal contendo o elemento dopante em 60 mL de H_2O deionizada (18 m Ω a 25,8 °C). Essa solução foi mantida sob agitação por 20 min na mesma temperatura até garantir a total solubilização do sal. Após a solubilização, foram adicionadas 10 gotas de uma solução (NaOH 2,5M) para controle de pH. Em seguida, o suporte (In_2O_3) foi adicionado à solução e, novamente, realizado um controle de pH (pH=10). A suspensão foi mantida em agitação por 20 horas, em rotação suficiente para manter todo o suporte suspenso. Após 20 horas, o sólido formado foi centrifugado e lavado com água deionizada. O sólido lavado foi seco em estufa a 80 °C por 20 horas. Por fim, o sólido seco foi calcinado a 300 °C/3h com ar sintético 30 mLmin⁻¹ e peneirado em malha MESH 250. A Figura mostra um esquema simplificado desse método de preparo.

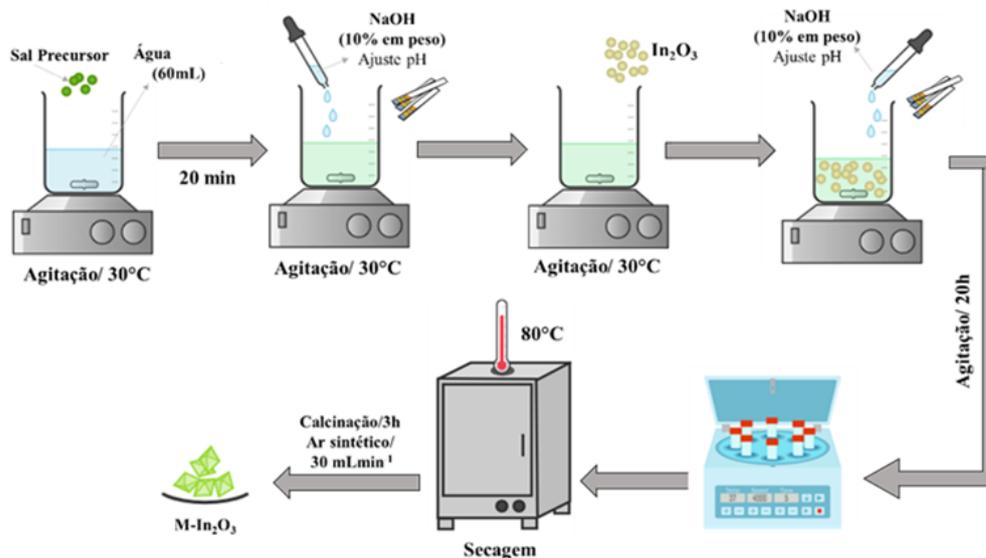


Figura 5.4: Esquema simplificado da síntese de catalisadores de $\text{M-In}_2\text{O}_3$ por troca iônica)

Na Tabela 5.2 são exibidos os sais precursores para cada elemento dopante. Para o preparo de todos os catalisadores foi utilizado um pH=10, sendo monitorado durante a reação.

Os catalisadores obtidos por troca iônica foram nomeados como $\text{M-In}_2\text{O}_3$ -TI, onde M é o elemento dopante utilizado (M=Ni, Pt, Pd e Ir)

Tabela 5.2: Sais precursores para cada elemento dopante

Elemento dopante	Sal precursor
Ir	IrCl_3 (American elements)
Pt	$\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$ (Sigma-Aldrich)
Ni	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich)
Pd	$\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich)

5.2.2.3

Preparo do catalisador de In_2O_3 dopado com Al: impregnação seca

O catalisador utilizando o Al como dopante para o In_2O_3 foi preparado a partir de uma impregnação seca. Foi escolhido um teor de 0,2% em massa de Al para comparação com os demais catalisadores preparados por troca iônica. Inicialmente, foi determinado o ponto úmido do In_2O_3 , sendo esse de 1,2973 mL de água deionizada (18 m Ω a 25,8°C). Em seguida, sobre 1,96g de In_2O_3 foram adicionadas, gota a gota, uma solução de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich). Essa solução foi recém preparada a partir da adição de 55,9 mg de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ em 1,3 mL de água deionizada, à temperatura ambiente. A impregnação ocorreu em única etapa. O sólido foi seco em uma estufa a 100°C por 24 horas e calcinado a 500 °C por 4 horas, sob fluxo de ar sintético de 30 mLmin⁻¹ e taxa de aquecimento de 10 °Cmin⁻¹. Por fim, o sólido foi macerado e peneirado em malha MESH 250. A amostra foi nomeada como 0,2Al- In_2O_3 -IS.

5.2.2.4

Preparo dos catalisadores de In_2O_3 dopados: impregnação úmida

Para a escolha do dopante a ser usado na impregnação úmida, foi realizado um *screening* entre os elementos: Pt, Pd, Ir e Ni nos catalisadores de troca iônica. Uma vez selecionado o elemento dopante (Pt), o preparo por impregnação úmida foi realizado pelas seguintes etapas: em um balão para rotaevaporador foram adicionados 5g de In_2O_3 preparado conforme o item 5.2.2.1. Em seguida, o sólido precursor $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$ (Sigma Aldrich), cuja a massa usada para cada teor de Pt desejado é apresentada na Tabela 5.3, foi solubilizado em 75 mL de H_2O deionizada (18 m Ω a 25,8 °C) e essa solução formada foi adicionada ao balão. A suspensão formada foi submetida à rotação de 90 rpm por 1 horas no rotaevaporador sob condições ambientes de temperatura e pressão. Após 1h sob rotação, a suspensão foi submetida a um vácuo de 500 mbar e aquecida em banho de silicone a 130 °C até total evaporação do solvente. O sólido obtido foi seco em estufa (100 °C) por 20 horas . O sólido foi calcinado a 500 °C por 3 horas, sob fluxo de ar sintético

de 30 mLmin^{-1} e taxa de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{Cmin}^{-1}$. Ao final, o sólido de cor levemente marrom foi peneirado em malha MESH 250. Por questão de comparação, foi escolhido um segundo dopante (o Ni) e preparado com o mesmo teor (0,2%at), empregando o mesmo sal precursor utilizado na troca-iônica. A escolha de um baixo teor teve por base os estudos de Han et al [79], o qual demonstrou que teores baixos de Pt poderiam promover a formação de espécies dispersas, as quais também são ativas para a síntese de metanol. Os catalisadores de impregnação úmida foram nomeados como teor-M-In (onde M= Pt ou Ni)

Tabela 5.3: Massa de precursor de Pt utilizada para o preparo dos catalisadores de Pt- In_2O_3 com diferentes teores de Pt

Teor at. nominal de Pt	Massa de $Pt(NH_3)_4(NO_3)_2$
0,2	0,06597
0,6	0,21042

5.2.2.5

Preparo do ZrO_2

O preparo do ZrO_2 consistiu em maceração dos pellets de ZrO_2 (NOR-PRO), seguida da calcinação a $500 \text{ }^\circ\text{C}$ por 10 horas, utilizando taxa de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{Cmin}^{-1}$ vazão de ar sintético de 50 mLmin^{-1} . Por fim, o sólido calcinado teve sua granulometria reduzida a partir de maceração e peneiramento em malha de tamanho MESH 250.

5.2.2.6

Preparo do $ZnZrO_2$

O suporte de $ZnZrO_2$ foi preparado a partir de um preparo por impregnação seca. Inicialmente, foi preparada uma solução de $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (Aldrich) a qual foi adicionada, gota a gota, sobre o suporte de ZrO_2 preparado conforme o item 5.2.2.5. O sólido úmido obtido foi seco em estufa a $110 \text{ }^\circ\text{C}$ por 12 horas. Em seguida, os sólidos foram submetidos a uma calcinação em etapas: a $400 \text{ }^\circ\text{C}$ por 4 horas com taxa de aquecimento de $3 \text{ }^\circ\text{Cmin}^{-1}$ e sob fluxo de ar sintético de 60 mLmin^{-1} , seguida por $550 \text{ }^\circ\text{C}$ por 6 horas, taxa de aquecimento de $5 \text{ }^\circ\text{Cmin}^{-1}$ sob o mesmo fluxo de ar sintético. Após a calcinação, os catalisadores foram peneirados em MESH 250. Foram preparados três catalisadores com diferentes teores de Zn (4, 6 e 7% atômico de Zn), os quais foram nomeados por $nZnZrO_2$, onde n é o teor utilizado.

5.2.3

Preparo dos catalisadores por mistura física

No preparo por mistura física, os catalisadores, previamente peneirados (MESH 250), foram misturados mecanicamente em um béquer com o auxílio de um bastão de vidro até obter uma mistura homogênea. As misturas obtidas foram calcinadas a $500\text{ }^\circ\text{C}$ por 3 horas, sob fluxo de ar sintético de 30 mLmin^{-1} e taxa de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{Cmin}^{-1}$. O sólido final obtido foi novamente peneirado na mesma malha. Os catalisadores foram nomeados conforme a Tabela 5.4.

Tabela 5.4: Nomenclatura utilizada para os catalisadores obtidos via mistura física

catalisador	especificação
In-Zr	mistura dos óxidos In_2O_3 (7% em massa) ZrO_2
0,2Pt-In-Zr	mistura do catalisador 0,2Pt-In (7% em massa) com o ZrO_2
0,6Pt-In-Zr	mistura do catalisador 0,6Pt-In (7% em massa) com o ZrO_2
0,6Pt-In-ZnZr	mistura do catalisador 0,6Pt-In (7% em massa) com o 6ZnZrO_2

5.2.4

Testes catalíticos

Os testes catalíticos foram realizados em uma unidade PID effi reator equipada com um reator de leito fixo (aço-SS316, diâmetro de 9,12 mm e comprimento de 304,8 mm). Utilizou-se uma mistura de reagentes de H_2/CO_2 com uma proporção de 3:1. As amostras de 400 mg foram diluídas em SiC em proporção 1:1 e pré-tratadas com secagem a $270\text{ }^\circ\text{C}$ por 1 hora sob fluxo de 20 mLmin^{-1} de N_2 (pressão ambiente). Após o tratamento, foi realizado um teste branco (sob pressão atmosférica) com a mistura CO_2/H_2 em by-pass e ao final do teste branco, a unidade foi pressurizada em by-pass a 50 bar e temperatura de $270\text{ }^\circ\text{C}$, sob o fluxo da mistura (1:3) de CO_2/H_2 suficiente para manter uma conversão de CO_2 de aproximadamente 10%. A reação procedeu a $270\text{ }^\circ\text{C}$ e a 50 bar. Para cada catalisador, foram determinadas as seletividades e taxas de consumo e formação de produtos, em uma conversão de CO_2 de aproximadamente 10%. A taxa de consumo de CO_2 e a seletividade dos produtos foram obtidas em condições diferenciais e calculadas conforme as equações 4-2, 4-3, 4-4 e 4-6, respectivamente. É importante destacar que, por questões de segurança devido à elevada pressão, a reação foi monitorada por aproximadamente 4 horas.

A Figura 5.5 apresenta um esquema simplificado e didático das etapas de tratamento e reacional.

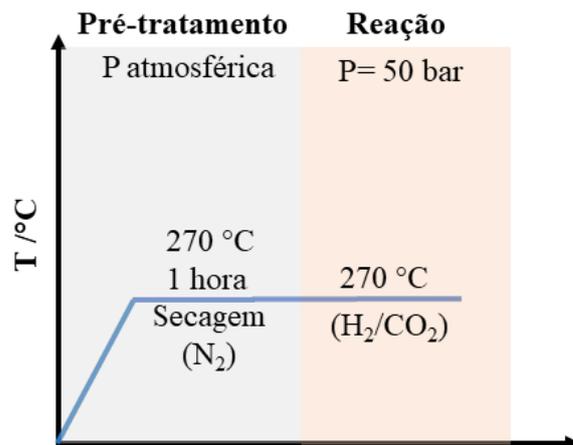


Figura 5.5: Esquema simplificado das etapas de pré-tratamento e reacional para os testes catalíticos empregando os catalisadores de In_2O_3 e de ZrO_2

A energia de ativação aparente (E_A) para o catalisador com melhor desempenho em termos de atividade e seletividade para metanol foi obtida a partir de um Gráfico de Arrhenius.

5.2.5 Caracterização

5.2.5.1

Fisissorção de N_2 pelo método BET (Brunauer, Emmett e Teller) e determinação do Volume de poro pelo método BJH (Barrett, Joyner e Halenda)

Para a determinação da área superficial pelo método BET a partir da fisissorção de N_2 foi utilizado um equipamento da Micromeritics modelo ASAP 2420. Para a análise, 300 mg das amostras foram pré-tratadas em estufa a 100 °C durante 24 horas. Em seguida, as amostras foram submetidas a um tratamento in-situ em condições de vácuo, sob temperatura de 350 °C durante 24 horas, com taxa de aquecimento de 5 °C min^{-1} . Por fim, N_2 foi adsorvido nas amostras a -196 °C. As isotermas de adsorção/dessorção foram geradas de forma gráfica a partir do software OriginPro.

5.2.5.2

Análise de Fluorescência de Raios X (FRX)

As análises de Fluorescência de raios X foram realizadas em um espectrômetro de raios X modelo S8 Tiger, da Bruker. As amostras foram analisadas na forma de pós soltos e avaliadas pelo método *Best* (maior tempo de análise possível) de varredura.

5.2.5.3

Análise de Difração de Raios X (DRX)

As medidas de difração de raios x de pó dos catalisadores oxidados foram realizadas em um difratômetro modelo D8 Discover da Bruker, de geometria Bragg-Brentano, equipado com um detector Lynxeye e filtro de Ni. Foi utilizada fonte de radiação $CuK\alpha$ (1,54 Å), com uma corrente de 40 mA e voltagem de 40 kV. A varredura de ângulo 2θ foi realizada de 10° to 80° , com passo e tempo por passo suficientes para obter uma intensidade elevada que permitisse tratar os dados pelo Método de Refinamento de Rietveld. O Refinamento dos dados foi realizado com o TOPAS Software (version 4.2).

5.2.5.4

Determinação de sítios básicos por Temperatura Programada de Dessorção de CO_2 (TPD- CO_2)

As análises de TPD- CO_2 para a quantificação de sítios básicos foram realizadas em uma unidade composta por um reator de vidro em formato “U”, contendo um leito fixo de lã de quartzo. Inicialmente, 200 mg de amostra foram pré-tratadas a $500^\circ C$ (taxa de $10^\circ Cmin^{-1}$) por 1 hora sob fluxo de $50 mLmin^{-1}$ de ar sintético. O reator foi resfriado até temperatura ambiente, sob o fluxo de $40 mLmin^{-1}$ de He. A adsorção de CO_2 foi realizada a temperatura ambiente, em fluxo de $40 mLmin^{-1}$ por 40 min. Em seguida, a dessorção ocorreu em uma rampa de aquecimento até $500^\circ C$ (taxa de $10^\circ Cmin^{-1}$), com fluxo de He de $80 mLmin^{-1}$. O produto (CO_2 , $m/z=44$) foi continuamente monitorado com um espectrômetro de massas da PfeifferVacuum GmbH, modelo PrismaPlus QMG 220. Os espectros obtidos foram plotados e tratados no Software OriginPro 2021. Os espectros foram deconvoluídos em quatro picos para a determinação das áreas de CO_2 . Os picos em que o máximo foi observado em temperaturas inferiores a $150^\circ C$ foram atribuídos a locais básicos fracos, e aqueles entre 150 e $300^\circ C$ foram atribuídos a sítios locais básicos médios e fortes.

5.2.5.5

Determinação de sítios ácidos por Temperatura Programada de Dessorção de NH_3 (TPD- NH_3)

As análises de TPD- NH_3 para a determinação dos sítios ácidos foram realizadas em um equipamento da Micromeritics modelo Autochem 2920. As amostras de 400 mg foram pré-tratadas a $500^\circ C$ sob o fluxo de $50 mLmin^{-1}$ de ar sintético durante 1 hora. A adsorção de NH_3 ocorreu com vazão de $50 mLmin^{-1}$ de NH_3 , a $100^\circ C$ por 1 hora. A dessorção foi realizada em uma rampa de aquecimento de 100 a $450^\circ C$ ($20^\circ Cmin^{-1}$), com fluxo de He a 50

mLmin^{-1} , seguida de um período de 1h de isotérmico a $500\text{ }^\circ\text{C}$. Os dados obtidos foram tratados no software OriginPro e a quantificação dos sítios foi realizada a partir da deconvolução dos espectros obtidos.

5.2.5.6

Análise de reação superficial à temperatura programada com H_2+CO_2 (TPSR- H_2/CO_2)

A análise de TPSR foi realizada em uma unidade multipropósito contendo um reator de leito fixo (lã de quartzo), acoplada a um espectrômetro de massas da PfeifferVacuum GmbH, modelo PrismaPlus QMG 220. Para a análise, 450 mg de amostra foram pré-tratadas com ar sintético (50 mLmin^{-1}) em uma rampa de 25°C - $300\text{ }^\circ\text{C}$ (com taxa de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{Cmin}^{-1}$ e, em seguida foram reduzidas a 300°C por 1 hora, com uma mistura de 20% H_2/He (50 mLmin^{-1}). Em seguida, o reator com a amostra foi resfriado sob fluxo de He (40 mLmin^{-1}). Na etapa seguinte, CO_2 foi adsorvido por 40 min, em temperatura ambiente e com vazão de 40 mLmin^{-1} . A dessorção ocorreu em uma rampa de 30 - $500\text{ }^\circ\text{C}$ sob o fluxo de H_2 (40 mLmin^{-1}). Os fragmentos $m/z=44$ (CO_2), $m/z=28$ (CO), $m/z=18$ (H_2O), $m/z=2$ (H_2), $m/z=15$ (CH_4), $m/z=16$ (CH_4) e $m/z=32$ (metanol) foram continuamente monitorados durante a dessorção. Ao final, foram realizados pulsos de CO_2 para a quantificação (40 mLmin^{-1}).

5.2.5.7

Análise de redução à temperatura programada com H_2 (TPR- H_2)

A análise de TPR- H_2 foi realizada em uma unidade multipropósito contendo um reator de leito fixo (lã de quartzo), acoplada a um espectrômetro de massas da PfeifferVacuum GmbH, modelo PrismaPlus QMG 220. Para a análise foram utilizadas massas diferentes das amostras: In_2O_3 e $\text{Pt-In}_2\text{O}_3$ (20 mg), ZrO_2 e ZnZrO_2 (250 mg) e mistura física (270 mg). As amostras foram oxidadas a $500\text{ }^\circ\text{C}$ por 1 hora, sob fluxo de 50 mLmin^{-1} de ar sintético. Em seguida foram resfriada até temperatura ambiente, sob o fluxo de 40 mLmin^{-1} de He por aproximadamente 20 min. A análise foi conduzida em uma rampa da temperatura ambiente até $500\text{ }^\circ\text{C}$, com taxa de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{Cmin}^{-1}$ e vazão de 50 mLmin^{-1} de uma mistura de H_2/He 20%. Os fragmentos $m/z=18$ (H_2O), $m/z=2$ (H_2) foram continuamente monitorados, sendo os gráficos obtidos a partir do fragmento de $m/z=18$ (H_2O).

5.3

Resultados e discussão

O presente tópico abordará os resultados obtidos, iniciando com uma análise do desempenho para a síntese de metanol a partir da hidrogenação do CO_2 , sendo seguida pelos resultados das técnicas de caracterização realizadas para compreensão das propriedades e estrutura dos catalisadores. Por fim, os dados experimentais são complementados por um estudo teórico em dinâmica molecular, investigando a difusão de oxigênio e mobilidade de rede em materiais compostos de In_2O_3 e ZrO_2 , os quais são os catalisadores avaliados nesse estudo.

5.3.1

testes catalíticos

Primeiramente, para a escolha do dopante a ser utilizado no preparo dos catalisadores de In_2O_3 foi realizado um *screening* dos catalisadores preparados pelo método de troca iônica (TI). Os resultados do *screening* em termos de taxas são apresentados na Tabela 5.5. Na Tabela C.1 são exibidos os resultados dos testes catalíticos em termos de conversão de CO_2 , seletividade dos produtos e balaço de carbono.

Tabela 5.5: *Screening* de catalisadores, em termos de taxas, realizado nas condições de 270 °C, 50 atm e razão molar $\text{H}_2/\text{CO}_2=3/1$ e 400 mg de amostra

Catalisador	r_{CO_2}	r_{CO}	$r_{\text{CH}_3\text{OH}}$	R_{CH_4}
		mmol $_{\text{cat}}^{-1}$ min $^{-1}$		
In_2O_3	0,029	0,015	0,010	0,000
Pt- In_2O_3 -TI	0,031	0,014	0,012	0,000
Ir- In_2O_3 -TI	0,028	0,012	0,011	0,001
Pd- In_2O_3 -TI	0,038	0,021	0,015	0,000
Ni- In_2O_3 -TI	0,037	0,023	0,012	0,000
Al- In_2O_3 -IS	0,027	0,016	0,008	0,001
0,2Pt-In	0,040	0,032	0,015	0,001
0,2Ni-In	0,035	0,026	0,011	0,000
0,6Pt-In	0,245	0,165	0,088	0,000

Dos materiais avaliados, o catalisador de Pt- In_2O_3 foi selecionado para o estudo. Embora esse catalisador de Pt tenha apresentado a taxa de formação de metanol semelhante aos demais, ele apresentou uma das mais baixas taxas de formação de CO. Além disso, o preparo não demandou a etapa de abertura de amostra do precursor, como no caso dos catalisadores de Pd.

Uma vez selecionado o dopante (Pt), foi investigado qual método de preparo seria o mais apropriado para os catalisadores de In_2O_3 empregados

na síntese de metanol pela hidrogenação do CO_2 . Para isso, foram preparados catalisadores de $\text{Pt-In}_2\text{O}_3$ com dois teores de Pt distintos (0,2% at e 0,6% at) a partir do método de impregnação úmida. Para comparação, foi também testado um catalisador de $\text{Ni-In}_2\text{O}_3$ (0,2% at. Ni) preparado por impregnação úmida. A impregnação úmida foi a que gerou catalisadores de Pt um pouco mais ativos e seletivos para metanol.

O desempenho dos catalisadores de impregnação úmida, avaliado pelas taxas de consumo de CO_2 e de formação de metanol, é apresentado na Figura 5.6. Como pode ser observado na Figura 5.6 o aumento do teor de Pt até 0,6% favorece significativamente a taxa de formação de metanol. Os produtos principais formados foram metanol e CO para todos os catalisadores de In_2O_3 . Apenas traços de metano foram observados.

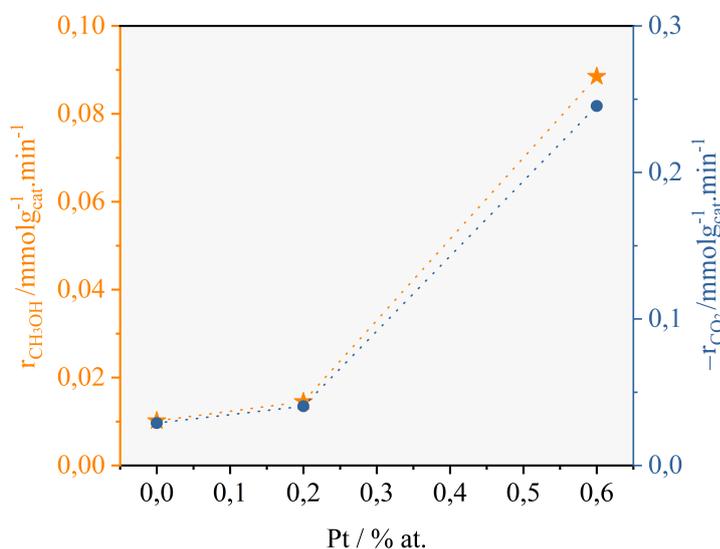


Figura 5.6: taxas de consumo de CO_2 e de formação de metanol para os catalisadores de $\text{Pt-In}_2\text{O}_3$ com 0, 0,2% e 0,6% atômico de Pt, a 270 °C, 50 atm e razão molar de $\text{H}_2/\text{CO}_2=3/1$

De forma a promover o comportamento catalítico do ZrO_2 no sistema $\text{In}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$, foram preparados catalisadores a base de Zn e ZrO_2 , isso é, o ZnZrO_2 com diferentes teores atômicos de Zn (4, 6 e 7). Nesse caso, o Zn foi escolhido como promotor pois, estudos recentes têm demonstrado que catalisadores a base de Zn e ZrO_2 podem promover a formação de metanol a partir de CO_2 e H_2 com um desempenho superior ao ZrO_2 , a qual não forma metanol em condições de temperatura e pressão empregadas, usualmente, em pesquisas da área. Os resultados obtidos nos testes catalíticos para os catalisadores de ZrO_2 e ZnZrO_2 são apresentados na Figura 5.7. Conforme mostra a Figura 5.7, embora o catalisador com 6% atômico de Zn tenha apresentado o consumo de CO_2 intermediário com relação aos demais, esse

foi o que apresentou uma maior taxa de formação de metanol. Por isso, foi escolhido o 6ZnZrO_2 para compor as "misturas físicas". Resultados ainda não publicados do LACAT/INT evidenciam que a presença de ZnO na superfície do catalisador com 7 Zn at% diminui o desempenho catalítico deste sistema.

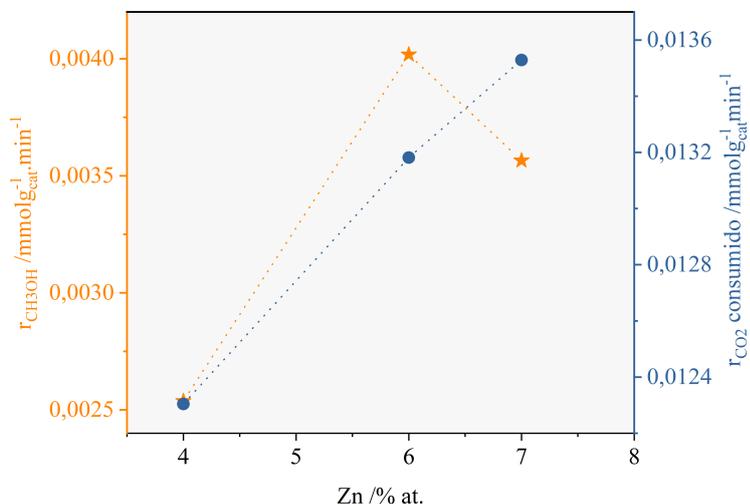


Figura 5.7: taxas de consumo de CO_2 e de formação de metanol para os catalisadores ZrO_2 e ZnZrO_2 , 50atm e razão molar de $\text{H}_2/\text{CO}_2=3/1$

Alguns estudos têm mostrado que catalisadores à base de In_2O_3 e ZrO_2 podem ter um melhor desempenho, comparado com o In_2O_3 , para a formação de metanol a partir da hidrogenação do CO_2 [11, 149]. Nesse sentido, para avaliar o desempenho das misturas de In_2O_3 e ZrO_2 na síntese de metanol, foram preparadas quatro misturas de In_2O_3 e ZrO_2 , as quais tiveram seu desempenho avaliado em termos das taxas de consumo de CO_2 e formação de produtos (metanol, CO e CH_4). Os resultados dos testes catalíticos das misturas são apresentados na Tabela 5.6.

Tabela 5.6: Conversão de CO_2 (X_{CO_2}), Seletividades de metanol, CO e CH_4 ($S_{\text{CH}_3\text{OH}}$, S_{CO} e S_{CH_4} , respectivamente) e balanço de carbono obtidos a partir do *screening* dos catalisadores obtidos por mistura física, realizado nas condições de 270 °C, 50 atm, razão molar $\text{H}_2/\text{CO}_2=3/1$ (10 mLmin^{-1}) e 400 mg de amostra

Catalisador	$X_{\text{CO}_2}/\%$	$S_{\text{CH}_3\text{OH}}/\%$	$S_{\text{CO}}/\%$	$S_{\text{CH}_4}/\%$	balanço
In-Zr	7	9	51	8	60
0,2Pt-In-Zr	8	20	71	1	90
0,6Pt-In-Zr	8	31	76	5	100
0,6Pt-In-ZnZr	9	35	41	3	76

As taxas de consumo de CO_2 e formação dos produtos (CO e metanol) obtidos para cada catalisador são apresentadas na Figura 5.8(a).

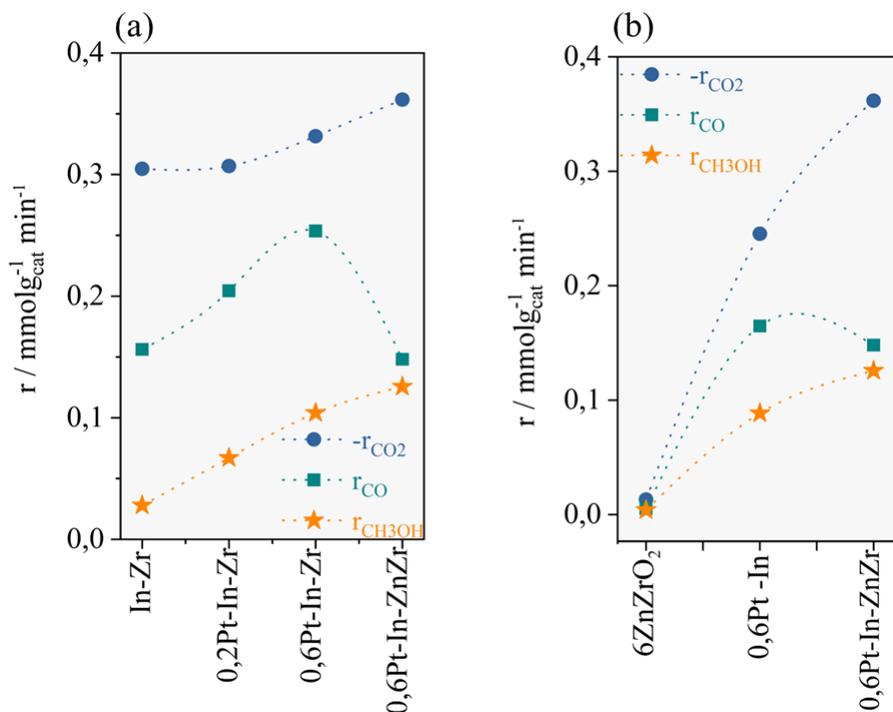


Figura 5.8: taxas de consumo de CO_2 ($-r_{\text{CO}_2}$), de formação de metanol ($r_{\text{CH}_3\text{OH}}$) e CO (r_{CO}) para os catalisadores: (a) preparados por mistura física; (b) In_2O_3 , 0,6 Pt-In e ZnZrO_2 . Condições dos testes: 50 atm, 270 °C e razão molar de $\text{H}_2/\text{CO}_2=3/1$

A Figura 5.8 (b) mostra que a adição de Pt ao In_2O_3 melhora o desempenho da mistura de óxidos ($\text{In}_2\text{O}_3+\text{ZrO}_2$), sendo que o maior teor de Pt leva ao melhor resultado em termos de taxa de formação de metanol e consumo de CO_2 . Como observado na Figura 5.8 (b), a adição de Zn a ZrO_2 na mistura, considerando a presença de 0,6%at de Pt, resulta no catalisador com a maior taxa de consumo de CO_2 e maior taxa de formação de metanol do conjunto estudado, quando comparado na mesma massa de In_2O_3 . Os dados evidenciam que o desempenho dos catalisadores de In_2O_3 foi ainda melhorado quando os catalisadores dopados foram colocados em contato com o 6ZnZrO_2 . Como mostram os dados de taxa de formação de metanol e consumo de CO_2 , o 6ZnZrO_2 pouco favorece a formação de metanol nas condições dos testes, contudo, após a adição de 7% (em massa) do catalisador de Pt- In_2O_3 , formando uma mistura Pt- $\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ ou Pt- $\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZnZrO}_2$, tanto o consumo de CO_2 quanto a formação de metanol são favorecidos, sendo a mistura 0,6Pt-In-ZnZr a de melhor desempenho do conjunto, avaliado em termos de massa de In_2O_3 presente nos catalisadores. É interessante observar que a mistura contendo In_2O_3 e ZnZrO_2 promoveu menores taxas de formação de CO , o que pode ser uma característica interessante, visto que CO é um coproduto indesejável da reação.

Sendo assim, os testes catalíticos mostraram que todas as modificações realizadas, seja pelo uso de Pt como promotor do In_2O_3 , ou uso do Zn como promotor na ZrO_2 ou pela formação de misturas físicas $\text{Pt-In}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ e $\text{Pt-In}_2\text{O}_3/\text{ZnZrO}_2$ foram modificações que promoveram um efeito positivo nos catalisadores, as quais foram favoráveis à taxa de formação de metanol nas condições avaliadas. No intuito de compreender a relação entre as propriedades, estrutura e desempenho dos catalisadores preparados foram selecionados: a mistura física de melhor desempenho (0,6Pt-In-ZnZr) e suas referências para caracterização, cujos resultados serão discutidos a seguir.

5.3.2 Caracterização

5.3.2.1 Análise química, área específica e propriedades ácido e básicas

Os resultados da análise de composição dos catalisadores são apresentados na Tabela 5.7. Considerando que a análise de FRX (Fluorescência de raios X) é um método semiquantitativo [185], os valores obtidos apresentam uma correlação razoável em relação ao teor nominal.

Tabela 5.7: Percentuais atômicos de Pt e Zn nos catalisadores

Catalisador	Exp. (FRX) / % at.		Teórico / %at.	
	Pt	Zn	Pt	Zn
0,2Pt-In	0,2	-	0,3	-
0,6Pt-In	0,6	-	0,9	-
6ZnZrO ₂	-	5,8	-	6

As propriedades texturais dos catalisadores são apresentadas na Tabela 5.8.

Tabela 5.8: Propriedades texturais dos catalisadores

Catalisador	Área específica	Volume de Poros
	/m ² g ⁻¹	/cm ³ g ⁻¹
In_2O_3	60	0,38
0,6Pt-In	59	0,30
0,6Pt-In-ZnZr	60	0,27
ZrO_2	78	0,28
6ZnZrO ₂	62	0,26

Como pode ser verificado, os catalisadores em estudo apresentaram valores de área superficial e volume de poros relativamente próximos e coerentes com a literatura, tanto para os catalisadores de In_2O_3 e $\text{Pt-In}_2\text{O}_3$ [155] quanto para misturas físicas de $\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ [146]. Para avaliar a tendência dos catalisadores para adsorver espécies básicas, ou seja, o caráter ácido dos catalisadores, a análise de TPD- NH_3 foi utilizada, sendo os perfis apresentados na Figura C.1. Os perfis mostram picos de dessorção a partir de 200 °C, indicando a predominância de sítios ácidos moderados e fortes [145]. Na Tabela 5.9 é apresentada a quantidade de sítios ácidos determinada em cada catalisador.

Tabela 5.9: Quantidade de sítios ácidos fracos (A_f), médios (A_m) e fortes (A_s) determinados por TPD- NH_3

Catalisador	sítios ácidos / μmolg^{-1}		
	A_f	A_m	A_s
In_2O_3	-	-	-
0,6Pt-In	0	99	15
ZrO_2	23	94	299
6ZnZrO ₂	21	104	186
0,6Pt-In-ZnZr	0	94	64

É válido destacar que, a acidez do In_2O_3 não foi avaliada neste estudo. Recentemente, nosso grupo tem investigado as propriedades ácidas de catalisadores de In_2O_3 por diferentes técnicas como, o TPD- NH_3 e adsorção com piridina, e tem verificado que esse óxido não apresenta propriedades ácidas significativas [145, 146]. Contudo, a adição de um baixo teor de Pt foi capaz de modificar significativamente o comportamento do In_2O_3 , promovendo a formação de sítios ácidos moderados e fortes. Na literatura, tem sido reportado que a Pt é capaz de promover propriedades ácidas [79, 186], principalmente como espécies dispersas de Pt^{n+} , as quais podem atuar como sítios ácidos de Lewis [79, 187]. Com relação ao ZrO_2 , as propriedades superficiais desse óxido também foram afetadas pela adição de Zn, o qual provocou uma redução na quantidade de sítios ácidos fortes no ZnZrO_2 , resultante da interação entre Zn e ZrO_2 [153, 188]. É interessante observar que a mistura entre 0,6Pt-In e o 6ZnZrO₂ promoveu a formação de um catalisador com propriedades ácidas distintas e não proporcionais à quantidade de 0,6Pt-In adicionadas à mistura.

O comportamento frente à adsorção de CO_2 foi avaliado através do TPD- CO_2 . Os espectros obtidos na análise de TPD- CO_2 são apresentados na Figura C.2. Na Tabela 5.10 são apresentados os resultados calculados para a

quantidades de sítios básicos de cada catalisador, os quais foram classificados como: força fraca ($T > 127^\circ\text{C}$), média ($127^\circ\text{C} - 200^\circ\text{C}$) e forte ($T > 200^\circ\text{C}$).

Tabela 5.10: Quantidade de sítios básico fracos (B_f), médios (B_m) e fortes (B_s) determinados por TPD- CO_2

Catalisador	sítios básicos / μmolg^{-1}		
	B_f	B_m	B_s
In_2O_3	18	35	14
0,6Pt-In	46	23	21
ZrO_2	35	86	73
6ZnZrO ₂	39	54	118
0,6Pt-In-ZnZr	0	0	81

Os catalisadores de In_2O_3 e 0,6Pt-In apresentaram um comportamento similar, indicando que a Pt é capaz de promover a presença de sítios básicos fracos e fortes no In_2O_3 . Por outro lado, o 6ZnZrO₂ mostrou, por meio da maior quantidade de sítios básicos fortes, uma maior capacidade de adsorver mais fortemente o CO_2 em sua superfície com relação ao demais catalisadores do conjunto. Na literatura tem sido reportado que a adição de Zn ao ZrO_2 tende a promover um aumento nos sítios básicos fortes [153, 188], mostrando que os resultados estão de acordo com outros estudos da área.

O catalisador 0,6Pt-In-ZnZr mostrou um comportamento diferenciado, como resultado da interação entre os catalisadores de In_2O_3 e ZrO_2 modificados pela Pt e pelo Zn, respectivamente. Para esse catalisador preparado via mistura de catalisadores também foi verificada uma capacidade de adsorver fortemente CO_2 , refletido pela presença apenas de sítios básicos fortes. Essa capacidade é uma característica de interesse na síntese de metanol, ainda que não seja a etapa limitante. Na literatura, tem sido reportado que um aumento na capacidade de adsorção do CO_2 favorece as etapas de hidrogenação para formação de metanol [150]. Além disso, é importante considerar que, embora o 6ZnZrO₂ e o 0,6Pt-In-ZnZr tenham apresentado maiores quantidades de sítios básicos fortes (para $T > 200^\circ\text{C}$) é possível que parte desses sítios possam não estar disponíveis nas condições de reação ($200\text{-}300^\circ\text{C}$). Novamente é observado um comportamento diferenciado do catalisador à base de Zn, Zr, In e Pt.

5.3.2.2

Difração de raios X

Os difratogramas relativos aos catalisadores analisados são apresentados na Figura 5.9.

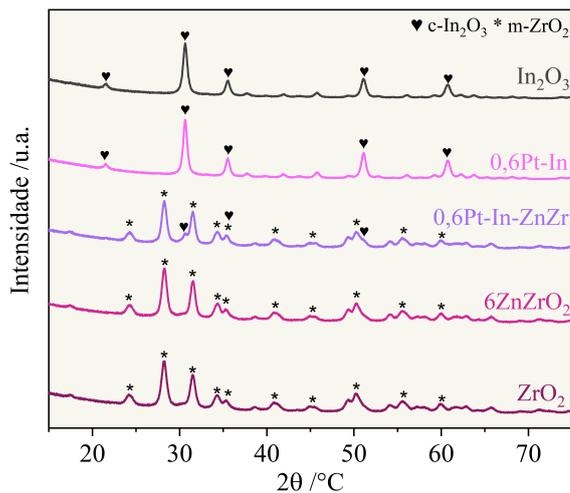


Figura 5.9: Difratogramas dos catalisadores oxidados: In_2O_3 , ZrO_2 , 6ZnZrO_2 , $0,6\text{Pt-In}$ e $0,6\text{Pt-In-ZnZr}$

Os resultados obtidos por DRX foram tratados a partir do método de Refinamento de Rietveld para a determinação das propriedades das estruturas cristalinas presente nas amostras. O resultados desse refinamento são apresentados na Tabela 5.11.

Tabela 5.11: Parâmetros das fases cristalinas obtidos pelo método de refinamento de Rietveld para as amostras de catalisadores oxidadas

	In_2O_3	Pt-In	ZrO_2	6ZnZrO_2	$0,6\text{Pt-In-ZnZr}$
	GOF : 1,34	GOF : 1,69	GOF : 1,32	GOF : 1,29	GOF : 1,26
	Rwp: 4,55	Rwp: 5,47	Rwp: 3,23	Rwp: 3,22	Rwp: 3,23
% fases					
In_2O_3	100,00	100,00	-	-	5,57(23)
m- ZrO_2	-	-	95,26(17)	94,97(26)	90,85(31)
t- ZrO_2	-	-	4,74(17)	5,03(26)	3,58(10)
Volume de célula/ Å^3					
In_2O_3	1036,25(13)	1035,83(13)	-	-	1035,73(37)
m- ZrO_2	-	-	140,90(2)	140,96(2)	140,88(2)
t- ZrO_2	-	-	67,27(11)	67,51(18)	67,11(13)
Tamanho do cristalito / nm (LVol-IB)					
In_2O_3	11,12(10)	11,90(13)	-	-	-
m- ZrO_2	-	-	9,58(11)	10,32(12)	9,32(11)
t- ZrO_2	-	-	7,23(34)	5,23(32)	11,27(10)

Os resultados para as amostras oxidadas mostraram que In_2O_3 apresenta apenas a fase cúbica (ICSD-14387) nos catalisadores In_2O_3 , $0,6\text{Pt-In}$ e $0,6\text{Pt-In-ZnZr}$. Em nenhuma dessas amostras foi identificada a presença de espécies de Pt, indicando que possivelmente a Pt possa estar dispersa na superfície ou incorporada na rede do In_2O_3 [90, 79]. Comparando os catalisadores de In_2O_3 e $0,6\text{Pt-In}$ é verificada uma acentuada diminuição no volume de célula, podendo ser um indicativo da entrada da Pt na rede do In_2O_3 . Porém,

é importante destacar que a Pt^{2+} e o In^{3+} (0,8 Å)[122] apresentam raios iônicos equivalentes, enquanto a Pt^{4+} possui um raio iônico bem menor (0,625 Å) [122]. Contudo, apenas pelo DRX não é possível determinar se as duas espécies estariam presentes. Recentemente, Han et al [79] reportou que ambas as espécies poderiam ser incorporadas pela rede do In_2O_3 quando utilizados teores baixos de Pt, sendo a Pt^{2+} a espécie presente em maior proporção na superfície. Além disso é verificada uma significativa redução na ocupação dos sítios catiônicos e aniônicos da rede do In_2O_3 , o que mostra que a Pt tem um forte efeito em alterar a estrutura na rede do In_2O_3 e promover defeitos do tipo vacâncias. A compreensão dos efeitos na fase In_2O_3 do catalisador preparado a partir da mistura é um pouco mais complexa. Embora na literatura tenha sido reportado que é possível ocorrer a migração de espécie de Zr^{4+} para a rede do In_2O_3 , provocando uma diminuição no volume da célula unitária desse óxido [145, 146], nesse estudo não foi observado esse efeito.

Com relação à fase de ZrO_2 , para os catalisadores analisados foram identificadas as fases monoclinica (ICSD-18190) e tetragonal (ICSD-66781), sendo a monoclinica a fase predominante em todas as amostras (ZrO_2 , 6ZnZrO_2 e $0,6\text{Pt-In-ZnZr}$). Em nenhuma das amostras com Zn foram identificadas fases dessa espécie. Na literatura é conhecido que o Zn tende a substituir o Zr^{4+} na estrutura da ZrO_2 [168, 189] e esse fenômeno pode ser verificado pelas alterações nos parâmetros de rede e formação de vacâncias [189]. De fato, a estrutura da fase monoclinica tem seus parâmetros de rede afetados, contudo, é verificado um aumento no volume de célula do ZrO_2 , ao contrário do observado na literatura. Como o Zn^{2+} (0,6 Å) tem um raio catiônico menor que o Zr^{4+} (0,78Å) [122], é possível que ele possa estar ocupando sítios intersticiais na rede do ZrO_2 e, assim, justificando o aumento no volume da célula unitária.

Para o catalisador preparado via mistura, a fase monoclinica da ZrO_2 é afetada, apresentando uma redução no volume da célula unitária. Esse resultado sugere a entrada da In^{3+} na rede do ZrO_2 . Dessa forma, os resultados indicam que a mistura com os óxidos de In_2O_3 e ZnZrO_2 altera as estruturas das fases presentes pela interação entre os óxidos. O DRX mostrou que a Pt está na rede do In_2O_3 e que o Zn^{2+} e o In^{3+} ou somente o In^{3+} parecem estar na rede do ZrO_2 do catalisador a base de Pt, Zn, In e Zr.

5.3.2.3

TPSR- CO_2/H_2 – Reação à temperatura programada da reação reversa do deslocamento de água (RWGS)

A técnica de TPSR- CO_2/H_2 foi empregada visando descrever o comportamento dos catalisadores selecionados na RWGS, que ocorre paralelamente à

síntese do metanol. Vale salientar que a síntese do metanol não é observada nesta técnica, pois, essa ocorre em condições experimentais (pressão atmosférica) que inibem a citada síntese.

Como discutido no Capítulo 4 (item 4.3.1), há dois mecanismos considerados para essa reação: o associativo e o redox. O primeiro envolve a formação de espécies formiato como intermediários, enquanto o segundo se refere à formação de CO a partir do deslocamento de um oxigênio do CO_2 para uma vacância aniônica na superfície do catalisador. Além disso, também podem ser consideradas associações entre estes mecanismos. Ao contrário da abordagem feita no capítulo anterior para os catalisadores de Cu/ZnO/Al, para o qual suas conhecidas propriedades redox foram consideradas, no presente conjunto de catalisadores a abordagem se torna um pouco mais complexa devido à presença de diferentes formulações no conjunto a ser analisado. Não é possível garantir a um único mecanismo para a RWGS que possibilitaria associar a geração de CO à presença de vacâncias de oxigênio, conforme citado anteriormente no capítulo 4, referente ao catalisadores de Cu, Zn e Al.

Os resultados de TPSR- CO_2/H_2 são apresentados na Figura 5.10. É importante destacar que não são apresentados os resultados para o In_2O_3 puro pois, após o tratamento de redução, o catalisador apresentou indícios de aglomeração e não foram identificados picos de CO na análise. Pela observação dos perfis, é verificado que os quatro catalisadores avaliados pela técnica de TPSR apresentaram perfis distintos de consumo de CO_2 e formação de H_2O . Na Tabela 5.12 são apresentados os resultados para as áreas de CO (normalizadas pelo pulso do dia da análise) determinados para cada catalisador, a partir dos perfis obtidos.

Tabela 5.12: Quantidade de CO gerado via TPSR- CO_2/H_2 e temperatura do pico de CO para os catalisadores In_2O_3 , 0,6Pt- In_2O_3 , ZrO_2 , ZnZrO_2 e 0,6Pt-In-ZnZr reduzidos

catalisador	área de CO /u.a.	Temperatura /°C
6ZnZrO ₂	0,16	400
0,6Pt-In-ZnZr	0,04	366
0,6Pt-In	0,03	283
ZrO ₂	0,00	-

Como pode ser observado, o ZrO_2 (Figura 5.10 (a)) foi o que apresentou uma menor área de CO formado, tendo o pior desempenho do conjunto. Por outro lado, o catalisador 6ZnZrO₂ (Figura 5.10 (b)) foi o que mais formou CO, contudo, essa formação ocorreu em temperatura mais elevadas (400 °C). Os

resultados do TPSR também indicam que o $0,6\text{Pt-In}_2\text{O}_3$ apresenta uma tendência em formar CO pela RWGS em temperaturas menores e mais próximas das temperaturas empregadas nos testes catalíticos. Porém para o catalisador preparado a partir de uma mistura física é verificado um comportamento interessante, para o qual, a formação de CO sofre uma forte queda, representada pela redução da área de CO (Tabela 5.12), sugerindo que a RWGS pode ser inibida pela interação entre a $\text{Pt-In}_2\text{O}_3$ e o suporte 6ZnZrO_2 . Esse resultado é coerente com os dados dos testes catalíticos.

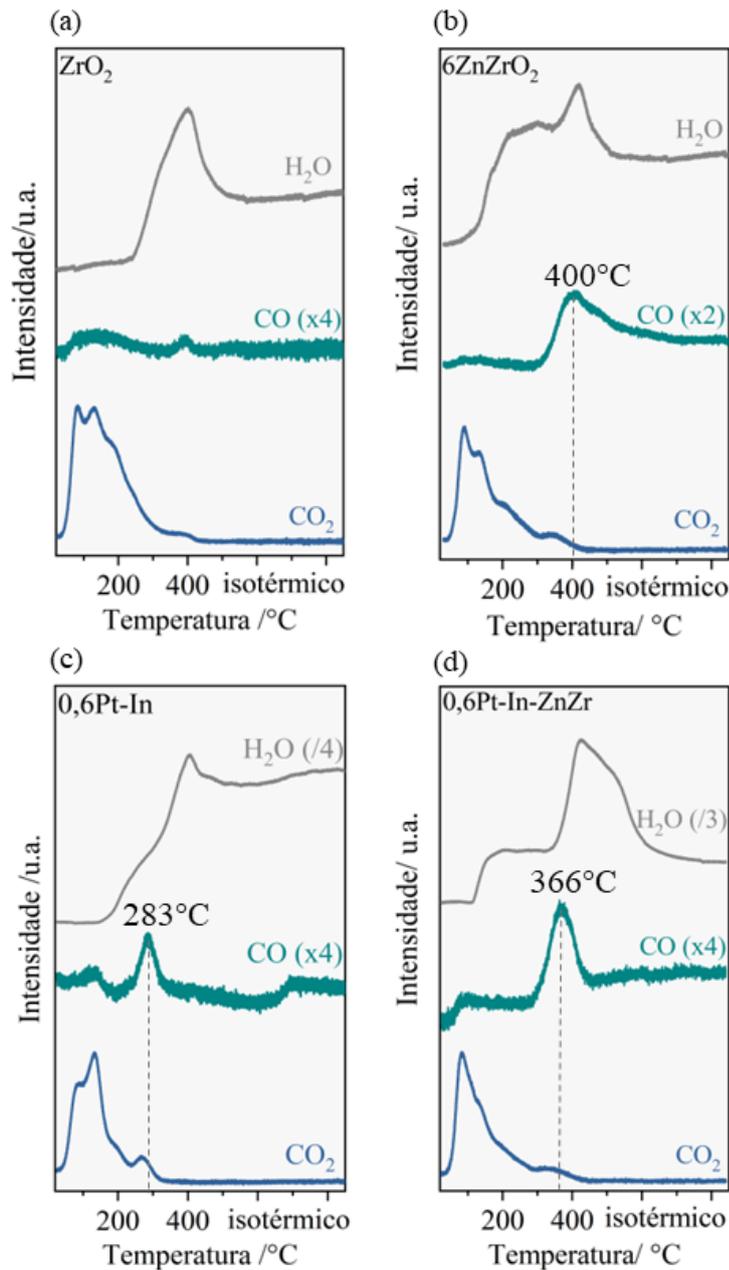


Figura 5.10: Perfis obtidos por TPSR para os catalisadores (a) ZrO_2 ; (b) 6ZnZrO_2 ; (c) $0,6\text{Pt-In}$ e (d) $0,6\text{Pt-In-ZnZr}$

É interessante observar que há uma forte queda na formação de CO quando 0,6Pt- In_2O_3 é "adicionado" ao 6ZnZr O_2 (vide Tabela 5.12), sendo essa queda desproporcional à quantidade de catalisador de Pt adicionado. Esse resultado está alinhado com os dados do teste catalítico das misturas, que mostram que o catalisador à base de Pt, In Zn e Zr é menos seletivo para CO, o que resulta em maior seletividade para metanol.

5.3.2.4

Redução à temperatura programada

A redutibilidade dos catalisadores puros (In_2O_3 e ZrO_2), dopados (0,6Pt-In e 6ZnZr O_2) e do preparado via mistura (0,6Pt-In-ZnZr) foi avaliada a partir da análise de TPR- H_2 . Para facilitar a compreensão dos dados, principalmente devido ao catalisador preparado a partir da mistura apresentar 7% de 0,6Pt- In_2O_3 e 93% de 6ZnZr O_2 (em massa), o conjunto foi dividido em dois gráficos, um comparando os catalisadores In_2O_3 , 0,6Pt-In e o 0,6Pt-In-ZnZr (Figura 5.11(a)) e outro gráfico comparando esse último catalisador com o ZrO_2 e o 6ZnZr O_2 (Figura 5.11(b)).

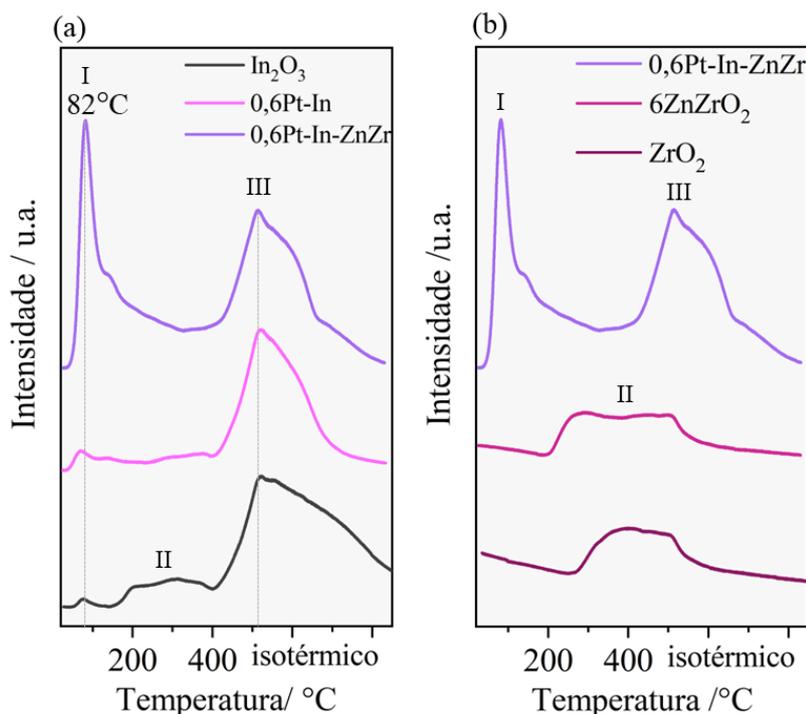


Figura 5.11: Perfis obtidos por TPR- H_2 para os catalisadores a base de In_2O_3 (a) e de ZrO_2 (b)

Como pode ser observado na Figura 5.11 (a), os catalisadores In_2O_3 e 0,6Pt- In_2O_3 apresentaram um perfil semelhante, com um pico de baixa intensidade localizado em temperaturas próximas a 70°C (Pico I), o qual pode

ser atribuído à redução da superfície de In_2O_3 [80], e um pico largo e intenso que se inicia em temperaturas superiores a 400°C (Pico III), o qual é associado à redução do *bulk* do In_2O_3 [145, 147]. Para o In_2O_3 é ainda observado um pico largo, centrado em aproximadamente 300°C , o qual também pode estar relacionado à redução da superfície desse óxido [80]. Por outro lado, na 0,6Pt-In-ZnZr é verificado um pico intenso em 82°C , indicando que a interação entre os óxidos foi capaz de favorecer a redutibilidade na superfície do catalisador. Além disso, ainda para o perfil do catalisador obtido pela mistura física, um sutil estreitamento do pico associado ao *bulk* do In_2O_3 também foi observado.

Na Figura 5.11(b) é verificado um perfil semelhante entre os catalisadores ZrO_2 e 6ZnZrO_2 , com um pico largo e de baixa intensidade, centrado em aproximadamente 400°C , o qual pode ser devido à redução da superfície do ZrO_2 . Na literatura tem sido relatado que picos próximos a 380°C podem ser devido à redução de sítios coordenativamente insaturados de Zr na superfície da ZrO_2 [190]. Um pequeno deslocamento desse pico e aumento da área dessa região no espectro é verificado para o 6ZnZrO_2 , indicando que a presença do Zn no ZrO_2 pode favorecer a redutibilidade superficial desse óxido. O catalisador preparado via mistura física, mesmo sendo composta principalmente por 6ZnZrO_2 , apresenta um perfil bem diferente do 6ZnZrO_2 , demonstrando uma redutibilidade facilitada, com um pico estreito e intenso centrado em 82°C . É importante destacar que se os dados apresentados fossem normalizados pela massa, o mesmo perfil e tendência seriam observados.

Na literatura, é bem conhecido que a presença de metais favorece a redutibilidade do In_2O_3 , deslocando o pico associado à redução superficial para temperaturas mais baixas [79, 156, 80, 188]. No nosso estudo, isso não foi verificado, porém, um pequeno aumento na área do pico I (Tabela 5.13) é observado entre os catalisadores com e sem Pt, podendo indicar uma pequena contribuição da Pt na redutibilidade do In_2O_3 . Isso também pode ser um indicativo que nos catalisadores em estudo, a Pt não está na sua forma metálica, mas pode estar incorporada ou bem dispersa na superfície do In_2O_3 .

Tabela 5.13: Valores de áreas normalizados obtidos pela análise de TPR- H_2

Catalisador	Razão área por pulso/u.a.	
	I	II
In_2O_3	0,2	
0,6Pt-In	0,9	
0,6Pt-In-ZnZr	145,3	-
m- ZrO_2	-	70,9
6ZnZrO_2	-	89,7

Recentemente, Ghumam et al [191] reportaram que a interface gerada

pelo contato entre óxidos como a CeO_2 -YSZ pode favorecer a formação de tensões em ambos os óxidos, levando à redução da Ce^{4+} e ainda promover a formação de vacâncias de oxigênio. É interessante destacar que uma maior redutibilidade pode estar associada à maior facilidade em formar vacâncias [168]. Nesse sentido, esses resultados são indicativos que a preparação via mistura física promove um catalisador com redutibilidade diferenciada, a qual não corresponde a uma mera soma dos comportamentos de seus óxidos separados, similarmente ao observado em nossos estudos anteriores [146]. Este resultado é realmente interessante pois, foi observado que a Pt deve estar na rede da In_2O_3 e que o Zn está na rede do ZrO_2 . Estes fenômenos alteram a redutibilidade desses sistemas como visto na Tabela 5.13. Já no caso do 0,6Pt-In-ZnZr observou-se que o In e, possivelmente, o In e o Zn estariam na rede do ZrO_2 , enquanto a Pt no In_2O_3 . Nesse caso, ocorreu um aumento muito significativo da redutibilidade frente aos padrões.

5.3.3

Cálculos computacionais: a dinâmica molecular clássica aplicada ao estudo de catalisadores de In_2O_3 , ZrO_2 e misturas de $\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$

5.3.3.1

Validação dos potenciais interatômicos

Os resultados obtidos pelos cálculos teóricos mostraram que o potencial adotado foi capaz de simular os valores das propriedades selecionadas: parâmetro de rede (a), módulo de $Bulk(\beta)$ e coeficiente de expansão linear (α), coerentemente com resultados experimentais. A tabela 5.14 apresenta os valores simulados por esse estudo, comparando com dados calculados pela literatura e dados medidos experimentalmente por outras referências. Dessa forma, é verificado que o potencial de pares selecionado pode ser utilizado para descrever propriedades do In_2O_3 a partir das simulações de dinâmica molecular.

Tabela 5.14: Comparação dos dados simulados com resultados experimentais e teóricos da literatura para a validação do potencial interatômico do In_2O_3

Propriedades	Experimental	Referência teórica	Neste estudo
$a / \text{Å}$	10,117 [192]	10,1210 [169]	10,1188
β / GPa	194,24 [193]	1933,7700 [169]	196,8721
$\alpha / ^\circ\text{C}^{-1}$	6,15x10 ⁻⁶ [194] 7,5x10 ⁻⁶ [195]	-	6,14x10 ⁻⁶

Para a ZrO_2 o potencial proposto na literatura por Kilo et al. [174] foi avaliado através de uma função de distribuição de pares. Os números de coordenação (N_c) para o Zr calculados para cada temperatura simulada (200, 600, 100 e 1200°C) foi igual a 6. A faixa de temperatura selecionada visava averiguar se a estrutura se mantinha estável nas condições de temperatura do estudo. Com isso, é verificado que a estrutura se mantém estável nas condições analisadas. De acordo com esse quesito, o potencial pode ser adequado para o presente estudo. Porém, para o ZrO_2 monoclinico o número de coordenação do Zr é 7. De acordo com o valor calculado, o potencial desenvolvido por Kilo et al. [174] fornece uma estrutura como ortorrômbica ($N_c=6$). Apesar disso, dentre os potenciais descritos na literatura, esse é um dos mais simples potenciais que melhor se aproxima do comportamento e parâmetros de uma estrutura monoclinica [173]. Assim, esse potencial pode, razoavelmente, ser utilizado para compreender a mobilidade de rede das espécies na ZrO_2 e auxiliar na descrição da interação entre o In_2O_3 com a ZrO_2 , os quais fornecem catalisadores de interesse para diferentes reações químicas na catálise.

5.3.3.2

Estudo da difusividade do oxigênio nos sistemas com vacâncias de oxigênio, óxidos dopados e nas misturas físicas.

Para compreender a mobilidade de rede, em especial do oxigênio, foram determinadas a energia de difusão do O^{2-} na faixa de temperatura de 800-950 °C para os modelos de óxidos dopados ou com vacâncias de oxigênio. Os valores de energia de difusão para o O^{2-} (E_O) calculados para os sistemas puros com vacâncias e dopados são apresentados na Tabela 5.15. O resultados exibidos (Tabela 5.15), mostram que a maior energia para a difusão das espécies de O^{2-} é obtida para o modelo contendo apenas vacâncias de oxigênio, sem a presença de dopantes.

Tabela 5.15: Energias de difusão do O^{2-} para os sistemas ZrO_2 e In_2O_3 com defeitos

Tipo de defeito	E_O ZrO_2 /eV	E_O In_2O_3 /eV
Vacâncias de oxigênio	2,4801	0,5114
12% de In^{3+} substitucional	0,3093	-
18% de In^{3+} substitucional	0,4974	-
9% de Zr^{4+} substitucional	-	1,3753
22% de Zr^{4+} substitucional	-	1,2548
15% de Pt^{2+} substitucional	-	0,4920

É verificado que substituição do Zr^{4+} pelo In^{3+} promove uma forte redução na energia de ativação para a difusão de O^{2-} , indicando que a

dopagem com In^{3+} no ZrO_2 tende a favorecer a mobilidade das espécies de oxigênio na rede do ZrO_2 . Uma explicação desse comportamento pode ser que tal substituição leva à formação de vacâncias de oxigênio (equação 5-5), as quais são mais propensas a favorecer a difusão por apresentarem carga efetiva positiva e tamanho do sítio mais compatível ao ânion de O^{2-} . Um comportamento semelhante é observado quando ocorre a substituição do In^{3+} pela Pt^{2+} , a qual também promove a formação desse tipo de vacâncias na rede do In_2O_3 . Em contrapartida, quando o Zr^{4+} substitui o In^{3+} , há a formação de vacâncias catiônicas, conforme proposto pela notação de Kröger-Vink (equação 5-3) as quais tendem desfavorecer a difusão de oxigênio devido à repulsão de cargas, uma vez que tais vacâncias também possuem cargas efetivas negativas, o que pode justificar as maiores energias de difusão para o O^{2-} quando ocorre essa substituição.

Para melhor compreender os efeitos das dopagens por Zr^{4+} e Pt^{2+} na mobilidade de rede do In_2O_3 , foi utilizada uma visualização das trajetórias do ânion O^{2-} no Software Ovito na temperatura mais baixa utilizada no estudo (800°C). Na Figura 5.12, são apresentadas as linhas de trajetórias do oxigênio para o sistema com Zr^{4+} (a) e com Pt^{2+} (b).

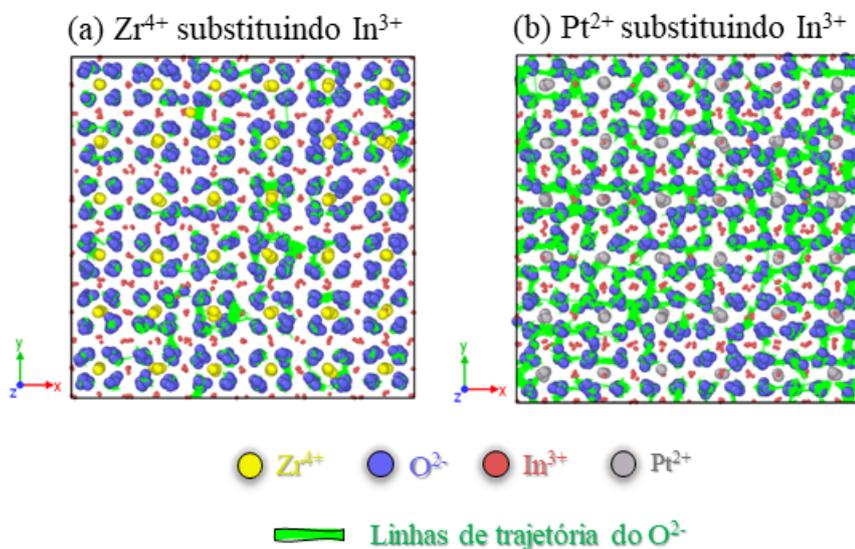


Figura 5.12: Linhas de trajetória do oxigênio quando ocorre a substituição do In^{3+} do In_2O_3 por: (a) Zr^{4+} (b) Pt^{2+}

Como verificado também a partir das energias de difusão (E_O), as imagens mostram que a dopagem com Pt^{2+} apresenta uma melhor mobilidade de oxigênio quando comparada com a dopagem com Zr^{4+} . Para a Zr^{4+} é observada uma maior tendência dos oxigênios se movimentarem mais ao redor das espécies de Zr, as quais apresentam carga efetiva positiva ao substituírem o

In^{3+} (equação 5-3). É importante ressaltar, que ambos os sistemas apresentam as mesmas quantidades de vacâncias, porém, para a substituição com Zr^{4+} estão presentes as vacâncias catiônicas e para a Pt^{2+} , as vacâncias aniônicas.

No intuito de compreender os efeitos da mobilidade de rede do O^{2-} em sistemas compostos pelos dois óxidos em estudo (In_2O_3 e ZrO_2), foram calculadas as energias de ativação para o O^{2-} nesses sistemas. Os valores de energia de difusão do O^{2-} para cada modelo de mistura são apresentados na Tabela 5.16.

Tabela 5.16: Energia de difusão do O^{2-} para cada modelo de mistura física investigado

Mistura física	$E_O \text{ ZrO}_2 / \text{eV}$
$\text{ZrO}_2 (111)/\text{In}_2\text{O}_3(111)$	2,0224
$\text{In}_2\text{O}_3(111)/\text{ZrO}_2(111)$	0,4262

Os resultados revelam que a formação de uma mistura entre $\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ é capaz de promover efeitos na mobilidade de rede das espécies (O^{2-}) de maneira semelhante a uma dopagem, como pode ser observado para o valor de E_o calculado para a mistura $\text{In}_2\text{O}_3(111)/\text{ZrO}_2(111)$. Esse efeito pode ser o reflexo de um comportamento sinérgico e consequência da formação de tensões entre os óxidos. Cao et al.[196] demonstrou que a habilidade de formar vacâncias de oxigênio na rede do In_2O_3 pode ser prejudicada quando esse óxido é colocado em contato com o ZrO_2 . É possível que isso seja um reflexo do comportamento dos óxidos dopados discutidos anteriormente, para o qual é observado que a presença da ZrO_2 prejudica a mobilidade de oxigênio no In_2O_3 , enquanto o In_2O_3 favorece a mobilidade aniônica na rede do ZrO_2 . Recentemente, Bronsato et al. [146] demonstrou a partir de dados de difração de raios X que a rede do In_2O_3 apresenta distorções quando em contato com o ZrO_2 , como uma consequência da entrada de cátions Zr^{4+} na rede do In_2O_3 . Além disso, tem sido reportado que os catalisadores de $\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ podem apresentar um fenômeno de epitaxia, o que representa um alinhamento entre os planos em contato [197]. Para que isso ocorra, as redes cristalinas dos óxidos em contato tendem a sofrer tensões, as quais podem afetar a mobilidade das espécies catiônicas e aniônicas, conforme estudado por Fornasari et al. 2023 D e similarmente para a $\text{CeO}_2\text{-YSZ}$ [191].

A partir das simulações e com o auxílio do software Ovito, foram gerados perfis de energia potencial dos oxigênios do In_2O_3 nas interfaces dos óxidos, os quais são apresentados na Figura 5.13(a) para a $\text{ZrO}_2(111)/\text{In}_2\text{O}_3(111)$ e Figura 5.13(b) para a $\text{In}_2\text{O}_3(111)/\text{ZrO}_2(111)$. Os resultados mostram que as misturas apresentam perfis de energia potencial distintos, mas, em ambos os

casos, é observado um gradiente de energia potencial, que pode ser consequência das tensões geradas nas redes de ambos os óxidos.

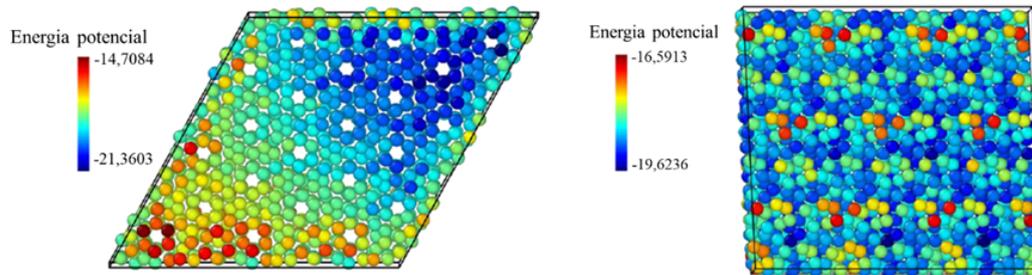


Figura 5.13: gradiente de energia potencial para os átomos de oxigênio:(a) $\text{ZrO}_2(111)/\text{In}_2\text{O}_3(111)$;(b) $\text{In}_2\text{O}_3(111)/\text{ZrO}_2(111)$

Assim, o presente estudo se mostra complementar às investigações recentes e fornece informações relevantes e úteis para o desenvolvimento de catalisadores de In_2O_3 e ZrO_2 para a síntese de metanol pela hidrogenação do CO_2 .

5.4 Observações

A partir de um *screening* de dopantes para o In_2O_3 foi verificado que a Pt pode ter um efeito significativo para a formação de metanol, quando comparado com outros metais como Ir, Ni e Pd. As análises de TPD- NH_3 e TPD- CO_2 evidenciaram que tanto a Pt quanto o Zn foram capazes de promover modificações significativas nas propriedades dos catalisadores de In_2O_3 e ZrO_2 , respectivamente. A partir desses óxidos modificados, foi possível sintetizar um catalisador através do processo de mistura (0,6Pt-In-ZnZr), cujas propriedades não refletem a simples mistura de seus óxidos dopados.

As análises de TPSR- CO_2/H_2 mostraram que a Pt é capaz de promover estabilidade ao In_2O_3 puro sob condições redutoras, o que está alinhado com resultados previstos na literatura. Além disso, foi demonstrado também que a interação entre os componentes na mistura física foi capaz de reduzir significativamente a tendência em formar CO pela RWGS. Essa pode ser uma característica interessante, visto que a RWGS é uma reação competitiva à síntese de metanol. Embora na literatura o CO possa também ser um intermediário da síntese de metanol, foi possível observar que a adição de ZrO_2 em catalisadores de In_2O_3 tende a favorecer a rota via formiato. Esse resultado está alinhado com os dados dos testes catalíticos.

Os testes catalíticos mostraram que todas as modificações realizadas nos catalisadores (adição de dopantes e formação da mistura com os óxidos

dopados) foram favoráveis para aumentar a taxa de formação de metanol a partir do da hidrogenação do CO_2 . Pelos testes catalíticos foi verificado que o catalisador 0,6Pt-In-ZnZr foi mais ativo e seletivo que o sistema 0,6Pt-In, quando comparados em uma mesma massa de In_2O_3 . Isso demonstra que é possível obter um melhor desempenho catalítico em comparação a catalisador dopado usando uma menor quantidade dos componentes mais caros (nesse caso, Pt- In_2O_3). A partir da dinâmica molecular, foi observado que a formação de uma mistura entre os óxidos In_2O_3 e ZrO_2 pode reproduzir um comportamento similar ao de um óxido de In_2O_3 dopado.

Devido aos baixos teores de Pt adicionados, é provável que as espécies de Pt estejam dispersas no In_2O_3 na forma de Pt^{n+} , conforme proposto por Han et al [79], ao invés da sua forma metálica. Essa possibilidade foi confirmada pelos resultados de DRX, que mostraram alteração no volume da célula do In_2O_3 e pela baixa redutibilidade observada para o catalisador 0,6Pt-In. A presença de espécies metálicas de Pt na superfície de catalisadores melhoram fortemente a redutibilidade de óxidos [190, 198]. Dessa forma o discreto favorecimento de redutibilidade do 0,6Pt-In observado no TPR- H_2 não corresponde ao que se esperaria para uma espécie metálica de Pt. Essa evidência foi reforçada pela reação de desidrogenação do ciclohexano, cuja explicação e metodologia constam no Apêndice C.0.1, para a qual nenhuma conversão de ciclohexano foi verificada.

No caso do catalisador a base de Pt, In, Zn e Zr via DRX se observa uma alteração importante no volume da célula da ZrO_2 , que pode estar associada com a dopagem por In ou Zn e In. Já no caso do In_2O_3 se observa a inserção da Pt na rede desse óxido. A Figura 5.8 (a) compara as 4 misturas. A partir dela, é verificado que, na medida que o Zn e Pt são adicionados aos catalisadores, mais ativos e seletivos para metanol eles ficam. Sem dúvida, esse dado mostra a relevância das vacâncias de oxigênio nesta reação.

A tensão entre redes cristalinas do ZrO_2 e o In_2O_3 descrita pela dinâmica molecular pode ser a reponsável pela forte redutibilidade do catalisador 0,6Pt-In-ZnZr observada no TPR quando comparada com as referências. Este fenômeno está associado, sem dúvida, ao comportamento catalítico. Mas, como o resultado ainda se encontra de certo modo distante dos parâmetros termodinâmicos ($X_{\text{CO}_2} = 30\%$, $S_{\text{CH}_3\text{OH}} = 50\%$, $T = 270^\circ\text{C}$, $P = 50\text{ atm}$ e $\text{H}_2/\text{CO}_2 = 3/1$ [45]), pode-se sugerir que outras etapas reacionais que não estejam associadas às vacâncias devem ser, nestas condições, mais relevantes. Neste contexto, cabe citar a dissociação do H_2 , como exemplo.

5.5

Conclusão

Foi obtido um novo catalisador através da mistura física a partir do In_2O_3 e ZrO_2 dopados com Pt e Zn, respectivamente. As modificações promovidas tanto pela Pt no In_2O_3 quanto pelo In e Zn no ZrO_2 foram capazes de favorecer a taxa de formação de metanol na condições de 270°C , 50 bar e razão molar de $\text{CO}_2/\text{H}_2=3/1$. Os resultados mostraram que o novo catalisador de 0,6Pt-In-ZnZr foi mais ativo e seletivo para a síntese de metanol a partir da hidrogenação do CO_2 , quando comparado na mesma massa que o Pt- In_2O_3 e o ZnZrO_2 , separadamente. O catalisador 0,6Pt-In-ZnZr apresentou uma elevada redutibilidade, a qual pode estar associada à presença de defeitos. A combinação das técnicas experimentais com a dinâmica molecular revelou fortes indícios da ligação entre a formação de defeitos e comportamento catalítico para a síntese de metanol pela direta hidrogenação do CO_2 .

6

Considerações finais

Neste trabalho foram investigados dois conjuntos de catalisadores distintos: o Cu/ZnO/Al e os compostos de In_2O_3 e ZnO_2 modificados por promotores. Na primeira parte desse estudo foi verificado que o Al apresenta um papel muito mais relevante do que os reportados na literatura como o de estabilizador térmico. A entrada do Al na rede do ZnO pode promover a formação de vacâncias de oxigênio e, assim, favorecer a síntese de metanol a partir do CO_2 . Além disso, foi identificado que existe uma concentração de Al para a qual é possível maximizar essa formação de metanol. Tal concentração está associada a um aumento da quantidade de vacâncias de oxigênio, demonstrando uma relação entre formação desses defeitos e desempenho catalítico. É destacado ainda que teores elevados excedem a capacidade do ZnO solubilizar Al e promove a formação de outras espécies na superfície, prejudicando a taxa de formação de metanol e o consumo de CO_2 .

A relação entre defeitos e desempenho catalítico também foi verificada a partir da investigação dos catalisadores de In_2O_3 e ZrO_2 para a síntese do metanol. As modificações promovidas pela Pt no In_2O_3 e pelo Zn no ZrO_2 bem como a interação entre esses óxidos foram benéficas para o desempenho catalítico e, partir desses óxidos modificados, foi obtido um novo catalisador à base de Pt, In, Zn e Zr.

Sendo assim, os resultados obtidos nesse estudo fornecem informações interessantes que destacam a presença de vacâncias de oxigênio como um fator chave para a síntese de metanol em diferentes sistemas catalíticos. As informações obtidas nessa pesquisa podem contribuir para o aprimoramento e desenvolvimento de catalisadores mais ativos e seletivos para a síntese de metanol a partir do CO_2 .

7

Sugestões para trabalhos futuros

- Conduzir estudos empregando a dinâmica molecular para compreender os efeitos do Al na rede do ZnO, como mobilidade de rede, formação de defeitos e comportamento do material quando submetido à pressões e temperaturas próximas às empregadas na hidrogenação do CO₂ para metanol;

- Caracterizar os catalisadores de Cu/ZnO/Al bem como dos catalisadores de Pt-In₂O₃ e ZrO₂ a partir de técnicas *in-situ* (DRX, XPS, DRIFTS, XANES e EXAFS);

- Avaliar o desempenho catalítico dos catalisadores Cu/ZnO/Al empregando outras razões de H₂/CO₂ e avaliar se seria possível reduzir essa razão introduzindo H₂O para a geração de H₂ *in situ* (com base nos resultados de TPD-H₂O desses catalisadores)

- Investigar catalisadores de ZnZrO₂ com diferentes dopantes metálicos para a síntese de metanol pela hidrogenação direta para CO₂.

- Investigar se as vacâncias catiônicas, que podem ser geradas nos catalisadores de In₂O₃ e ZrO₂ bem como no Cu/ZnO/Al, poderiam ter alguma participação na reação em estudo.

- Preparar catalisadores de Pt-In₂O₃ e Pt-In-ZnZO₂ em teores mais elevados e avaliar o desempenho na hidrogenação do CO₂ na condição deste estudo e em outras condições de pressão, temperatura e razão molar H₂/CO₂.

Referências bibliográficas

- [1] RA, E. C. et al. Recycling Carbon Dioxide through Catalytic Hydrogenation: Recent Key Developments and Perspectives. *ACS Catalysis*, v. 10, n. 19, p. 11318–11345, out. 2020. ISSN 2155-5435, 2155-5435.
- [2] RAVANCHI, M. T.; SAHEBDELFAR, S. Catalytic conversions of CO₂ to help mitigate climate change: Recent process developments. *Process Safety and Environmental Protection*, v. 145, p. 172–194, jan. 2021. ISSN 09575820.
- [3] SCHITTKOWSKI, J. et al. Methanol Synthesis from Steel Mill Exhaust Gases: Challenges for the Industrial Cu/ZnO/Al₂O₃ Catalyst. *Chemie Ingenieur Technik*, v. 90, n. 10, p. 1419–1429, out. 2018. ISSN 0009286X.
- [4] YE, R.-P. et al. CO₂ hydrogenation to high-value products via heterogeneous catalysis. *Nature Communications*, v. 10, n. 1, p. 5698, dez. 2019. ISSN 2041-1723.
- [5] SEHESTED, J. Industrial and scientific directions of methanol catalyst development. *Journal of Catalysis*, v. 371, p. 368–375, mar. 2019. ISSN 00219517.
- [6] HUŠ, M. et al. Unravelling the mechanisms of CO₂ hydrogenation to methanol on Cu-based catalysts using first-principles multiscale modelling and experiments. *Catalysis Science & Technology*, v. 7, n. 24, p. 5900–5913, 2017. ISSN 2044-4753, 2044-4761.
- [7] WU, J. et al. The stability of Cu/ZnO-based catalysts in methanol synthesis from a CO₂-rich feed and from a CO-rich feed. *Applied Catalysis A: General*, v. 218, n. 1-2, p. 235–240, set. 2001. ISSN 0926860X.
- [8] DASIREDDY, V. D.; LIKOZAR, B. The role of copper oxidation state in Cu/ZnO/Al₂O₃ catalysts in CO₂ hydrogenation and methanol productivity. *Renewable Energy*, v. 140, p. 452–460, set. 2019. ISSN 09601481.
- [9] LAM, E. et al. CO₂ hydrogenation on Cu-catalysts generated from ZnII single-sites: Enhanced CH₃OH selectivity compared to Cu/ZnO/Al₂O₃. *Journal of Catalysis*, v. 394, p. 266–272, fev. 2021. ISSN 00219517.

- [10] MA, Q. et al. Enhanced Catalytic Performance for CO₂ Hydrogenation to Methanol over N-doped Graphene Incorporated Cu-ZnO-Al₂O₃ Catalysts. *ChemistrySelect*, v. 4, n. 1, p. 78–83, jan. 2019. ISSN 23656549.
- [11] MARTIN, O. et al. Indium Oxide as a Superior Catalyst for Methanol Synthesis by CO₂ Hydrogenation. *Angewandte Chemie International Edition*, v. 55, n. 21, p. 6261–6265, maio 2016. ISSN 14337851.
- [12] RUI, N. et al. CO₂ hydrogenation to methanol over Pd/In₂O₃: Effects of Pd and oxygen vacancy. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 218, p. 488–497, dez. 2017. ISSN 09263373.
- [13] JIA, X. et al. Selective hydrogenation of CO₂ to methanol over Ni/In₂O₃ catalyst. *Journal of Energy Chemistry*, v. 50, p. 409–415, nov. 2020. ISSN 20954956.
- [14] WANG, J. et al. CO₂ hydrogenation to methanol over Rh/In₂O₃ catalyst. *Catalysis Today*, v. 365, p. 341–347, abr. 2021. ISSN 09205861.
- [15] SUN, K. et al. Theoretical Study of Selective Hydrogenation of CO₂ to Methanol over Pt₄/In₂O₃ Model Catalyst. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 125, n. 20, p. 10926–10936, maio 2021. ISSN 1932-7447, 1932-7455.
- [16] RUI, N. et al. Hydrogenation of CO₂ to Methanol on a Au^{delta+}-In₂O_{3-x} Catalyst. *ACS Catalysis*, v. 10, n. 19, p. 11307–11317, out. 2020. ISSN 2155-5435, 2155-5435.
- [17] BERTAU, M. et al. Methanol. In: ELVERS, B.; SCHÜTZE, A. (Ed.). *Handbook of Fuels*. 2. ed. [S.l.]: Wiley Online Library, 2022. p. 245–291.
- [18] OTT, J. et al. Methanol. In: Wiley-VCH (Ed.). *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. 1. ed. [S.l.]: Wiley, 2012. ISBN 978-3-527-30385-4 978-3-527-30673-2.
- [19] SMALLWOOD, I. M. *Handbook of Organic Solvent Properties*. London : New York: Arnold ; Halsted Press, 1996. ISBN 978-0-340-64578-9 978-0-470-23608-6.
- [20] ROODE-GUTZMER, Q. I.; KAISER, D.; BERTAU, M. Renewable Methanol Synthesis. *ChemBioEng Reviews*, v. 6, n. 6, p. 209–236, dez. 2019. ISSN 2196-9744, 2196-9744.
- [21] Seungwoo Kang et al. *Innovation Outlook: Renewable Methanol*. Abu Dhabi, 2021. 124 p.

- [22] Patrick Schmidt; Werner Weindorf. *Power-to-Liquids: Potentials and Perspectives*. Germany, 2016. 34 p.
- [23] Methanex. *Methanol: Essential for Everyday Life*. Canada, 2022. 99 p.
- [24] TABIBIAN, S. S.; SHARIFZADEH, M. Statistical and analytical investigation of methanol applications, production technologies, value-chain and economy with a special focus on renewable methanol. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 179, p. 113281, jun. 2023. ISSN 13640321.
- [25] BOZZANO, G.; MANENTI, F. Efficient methanol synthesis: Perspectives, technologies and optimization strategies. *Progress in Energy and Combustion Science*, v. 56, p. 71–105, set. 2016. ISSN 03601285.
- [26] PALMA, V. et al. State of the Art of Conventional Reactors for Methanol Production. In: *Methanol*. [S.l.]: Elsevier, 2018. p. 29–51. ISBN 978-0-444-63903-5.
- [27] PIROLA, C.; BOZZANO, G.; MANENTI, F. Fossil or Renewable Sources for Methanol Production? In: *Methanol*. [S.l.]: Elsevier, 2018. p. 53–93. ISBN 978-0-444-63903-5.
- [28] WOODS, M. et al. *Baseline Analysis of Crude Methanol Production from Coal and Natural Gas*. [S.l.], 2014. DOE/NETL–341/101514, 1601964 p.
- [29] HANKIN, A.; SHAH, N. Process exploration and assessment for the production of methanol and dimethyl ether from carbon dioxide and water. *Sustainable Energy & Fuels*, v. 1, n. 7, p. 1541–1556, 2017. ISSN 2398-4902.
- [30] LEONZIO, G.; ZONDERVAN, E.; FOSCOLO, P. U. Methanol production by CO₂ hydrogenation: Analysis and simulation of reactor performance. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 44, n. 16, p. 7915–7933, mar. 2019. ISSN 03603199.
- [31] MARLIN, D. S.; SARRON, E.; SIGURBJÖRNSSON, O. Process Advantages of Direct CO₂ to Methanol Synthesis. *Frontiers in Chemistry*, v. 6, p. 446, set. 2018. ISSN 2296-2646.
- [32] RAHMATMAND, B.; RAHIMPOUR, M. R.; KESHAVARZ, P. Introducing a novel process to enhance the syngas conversion to methanol over Cu/ZnO/Al₂O₃ catalyst. *Fuel Processing Technology*, v. 193, p. 159–179, out. 2019. ISSN 03783820.

- [33] Suk-Hwan Kang, Wook Bae, Ki Won Jun, Keh-Sik Min, Seok-Lyong Song e Sam-Heon Jeong. *Catalyst for Synthesizing Methanol From synthesis Gas and Preparation Method Thereof*. 2014. US 8,623,927B2.
- [34] Jurgen Ladebeck, Jurgen Koy e Tiberius Regula. *Cu/Zn/Al Catalyst for Methanol Synthesis*. 2010. US 7,754,651B2.
- [35] Colin William Park, Brian Peter Williams, Gordon James Kelly e Terence James Fitzpatrick. *Methanol Synthesis Process*. 2010. WO 2010/146380 A1.
- [36] WERNICKE, H.-J.; PLASS, L.; SCHMIDT, F. Methanol Generation. In: BERTAU, M. et al. (Ed.). *Methanol: The Basic Chemical and Energy Feedstock of the Future*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2014. p. 51–301. ISBN 978-3-642-39708-0 978-3-642-39709-7.
- [37] JAGGAI, C. et al. Towards greater sustainable development within current Mega-Methanol (MM) production. *Green Chemistry*, v. 22, n. 13, p. 4279–4294, 2020. ISSN 1463-9262, 1463-9270.
- [38] HODGES, A. et al. A high-performance capillary-fed electrolysis cell promises more cost-competitive renewable hydrogen. *Nature Communications*, v. 13, n. 1, p. 1304, mar. 2022. ISSN 2041-1723.
- [39] TOLA, V.; LONIS, F. Low CO₂ emissions chemically recuperated gas turbines fed by renewable methanol. *Applied Energy*, v. 298, p. 117146, set. 2021. ISSN 03062619.
- [40] WANG, M. et al. Heterogeneous Catalysts toward CO₂ Hydrogenation for Sustainable Carbon Cycle. *Accounts of Materials Research*, v. 3, n. 6, p. 565–571, jun. 2022. ISSN 2643-6728, 2643-6728.
- [41] HAN, Y.; HO, W. S. W. Polymeric membranes for CO₂ separation and capture. *Journal of Membrane Science*, v. 628, p. 119244, 2021. ISSN 0376-7388.
- [42] SEPTAVAUX, J. et al. Simultaneous CO₂ capture and metal purification from waste streams using triple-level dynamic combinatorial chemistry. *Nature Chemistry*, v. 12, n. 2, p. 202–212, fev. 2020. ISSN 1755-4330, 1755-4349.
- [43] MOELLENBRUCK, F. et al. Cogeneration of power and methanol based on a conventional power plant in Germany. *Journal of Energy Storage*, v. 19, p. 393–401, out. 2018. ISSN 2352152X.

- [44] JIA, C. et al. The thermodynamics analysis and experimental validation for complicated systems in CO₂ hydrogenation process. *Journal of Energy Chemistry*, v. 25, n. 6, p. 1027–1037, nov. 2016. ISSN 20954956.
- [45] STANGELAND, K.; LI, H.; YU, Z. Thermodynamic Analysis of Chemical and Phase Equilibria in CO₂ Hydrogenation to Methanol, Dimethyl Ether, and Higher Alcohols. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 57, n. 11, p. 4081–4094, mar. 2018. ISSN 0888-5885, 1520-5045.
- [46] ZACHOPOULOS, A.; HERACLEOUS, E. Overcoming the equilibrium barriers of CO₂ hydrogenation to methanol via water sorption: A thermodynamic analysis. *Journal of CO₂ Utilization*, v. 21, p. 360–367, out. 2017. ISSN 22129820.
- [47] GHODHBENE, M. et al. Hydrophilic zeolite sorbents for In-situ water removal in high temperature processes. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, v. 95, n. 10, p. 1842–1849, out. 2017. ISSN 00084034.
- [48] ILIUTA, I.; ILIUTA, M. C.; LARACHI, F. Sorption-enhanced dimethyl ether synthesis—Multiscale reactor modeling. *Chemical Engineering Science*, v. 66, n. 10, p. 2241–2251, maio 2011. ISSN 00092509.
- [49] VU, T. T. N.; DESGAGNÉS, A.; ILIUTA, M. C. Efficient approaches to overcome challenges in material development for conventional and intensified CO₂ catalytic hydrogenation to CO, methanol, and DME. *Applied Catalysis A: General*, v. 617, p. 118119, maio 2021. ISSN 0926860X.
- [50] PRACHUMSAI, W. et al. Carbon dioxide reduction to synthetic fuel on zirconia supported copper-based catalysts and gibbs free energy minimization: Methanol and dimethyl ether synthesis. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 9, n. 1, p. 104979, fev. 2021. ISSN 22133437.
- [51] KISS, A. A. et al. Novel efficient process for methanol synthesis by CO₂ hydrogenation. *Chemical Engineering Journal*, v. 284, p. 260–269, jan. 2016. ISSN 13858947.
- [52] FORNERO, E. L. et al. CO₂ capture via catalytic hydrogenation to methanol: Thermodynamic limit vs. 'kinetic limit'. *Catalysis Today*, v. 172, n. 1, p. 158–165, ago. 2011. ISSN 09205861.
- [53] ZHONG, J. et al. State of the art and perspectives in heterogeneous catalysis of CO₂ hydrogenation to methanol. *Chemical Society Reviews*, v. 49, n. 5, p. 1385–1413, 2020. ISSN 0306-0012, 1460-4744.

- [54] LUNKENBEIN, T. et al. Formation of a ZnO Overlayer in Industrial Cu/ZnO/Al₂O₃ Catalysts Induced by Strong Metal-Support Interactions. *Angewandte Chemie International Edition*, v. 54, n. 15, p. 4544–4548, abr. 2015. ISSN 14337851.
- [55] GAO, P. et al. Cu/Zn/Al/Zr catalysts via phase-pure hydrotalcite-like compounds for methanol synthesis from carbon dioxide. *Journal of CO₂ Utilization*, v. 11, p. 41–48, set. 2015. ISSN 22129820.
- [56] XIAO, S. et al. Highly efficient Cu-based catalysts via hydrotalcite-like precursors for CO₂ hydrogenation to methanol. *Catalysis Today*, v. 281, p. 327–336, mar. 2017. ISSN 09205861.
- [57] ZHANG, C. et al. Preparation and CO₂ hydrogenation catalytic properties of alumina microsphere supported Cu-based catalyst by deposition-precipitation method. *Journal of CO₂ Utilization*, v. 17, p. 263–272, jan. 2017. ISSN 22129820.
- [58] WANG, Y. et al. Exploring the ternary interactions in Cu–ZnO–ZrO₂ catalysts for efficient CO₂ hydrogenation to methanol. *Nature Communications*, v. 10, n. 1, p. 1166, mar. 2019. ISSN 2041-1723.
- [59] LI, H. et al. Cu/ZnO/Al₂O₃ Catalyst Modulated by Zirconia with Enhanced Performance in CO₂ Hydrogenation to Methanol. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 61, n. 29, p. 10446–10454, jul. 2022. ISSN 0888-5885, 1520-5045.
- [60] QI, T. et al. Yttria-doped Cu/ZnO catalyst with excellent performance for CO₂ hydrogenation to methanol. *Molecular Catalysis*, v. 509, p. 111641, jun. 2021. ISSN 24688231.
- [61] SHARMA, S. K. et al. Design of highly stable MgO promoted Cu/ZnO catalyst for clean methanol production through selective hydrogenation of CO₂. *Applied Catalysis A: General*, v. 623, p. 118239, ago. 2021. ISSN 0926860X.
- [62] CORED, J. et al. Cu-Ga³⁺-doped wurtzite ZnO interface as driving force for enhanced methanol production in co-precipitated Cu/ZnO/Ga₂O₃ catalysts. *Journal of Catalysis*, v. 407, p. 149–161, mar. 2022. ISSN 00219517.
- [63] SINGH, R.; TRIPATHI, K.; PANT, K. K. Investigating the role of oxygen vacancies and basic site density in tuning methanol selectivity over Cu/CeO₂ catalyst during CO₂ hydrogenation. *Fuel*, v. 303, p. 121289, nov. 2021. ISSN 00162361.

- [64] LI, H.; WANG, L.; XIAO, F.-S. Silica-modulated Cu-ZnO-Al₂O₃ catalyst for efficient hydrogenation of CO₂ to methanol. *Catalysis Today*, v. 418, p. 114051, jun. 2023. ISSN 09205861.
- [65] LAUDENSCHLEGER, D.; RULAND, H.; MUHLER, M. Identifying the nature of the active sites in methanol synthesis over Cu/ZnO/Al₂O₃ catalysts. *Nature Communications*, v. 11, n. 1, p. 3898, ago. 2020. ISSN 2041-1723.
- [66] BATYREV, E. D.; SHIJU, N. R.; ROTHENBERG, G. Exploring the Activated State of Cu/ZnO(0001)-Zn, a Model Catalyst for Methanol Synthesis. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 116, n. 36, p. 19335–19341, set. 2012. ISSN 1932-7447, 1932-7455.
- [67] BEHRENS, M. et al. The Active Site of Methanol Synthesis over Cu/ZnO/Al₂O₃ Industrial Catalysts. *Science*, v. 336, n. 6083, p. 893–897, maio 2012. ISSN 0036-8075, 1095-9203.
- [68] KULD, S. et al. Quantifying the promotion of Cu catalysts by ZnO for methanol synthesis. *Science*, v. 352, n. 6288, p. 969–974, maio 2016. ISSN 0036-8075, 1095-9203.
- [69] FREI, E. et al. CuZn Alloy Formation as Unfavored State for Efficient Methanol Catalysts. *ChemCatChem*, v. 12, n. 16, p. 4029–4033, ago. 2020. ISSN 1867-3880, 1867-3899.
- [70] SCHOTT, V. et al. Chemische Aktivität von dünnen Oxidschichten: Starke Träger- Wechselwirkungen ergeben eine neue ZnO-Dünnschichtphase. *Angewandte Chemie*, v. 125, n. 45, p. 12143–12147, nov. 2013. ISSN 00448249.
- [71] FICHTL, M. B. et al. Kinetics of deactivation on Cu/ZnO/Al₂O₃ methanol synthesis catalysts. *Applied Catalysis A: General*, v. 502, p. 262–270, ago. 2015. ISSN 0926860X.
- [72] KATTEL, S. et al. Active sites for CO₂ hydrogenation to methanol on Cu/ZnO catalysts. *Science*, v. 355, n. 6331, p. 1296–1299, mar. 2017. ISSN 0036-8075, 1095-9203.
- [73] BEHRENS, M. et al. Performance Improvement of Nanocatalysts by Promoter-Induced Defects in the Support Material: Methanol Synthesis over Cu/ZnO:Al. *Journal of the American Chemical Society*, v. 135, n. 16, p. 6061–6068, abr. 2013. ISSN 0002-7863, 1520-5126.
- [74] XU, Y. et al. Revealing the synergy between zinc and aluminum in Cu/ZnO/Al₂O₃ industrial catalyst. *The Journal of Chemical Physics*, v. 157, n. 22, p. 221101, dez. 2022. ISSN 0021-9606, 1089-7690.

- [75] TSOUKALOU, A. et al. *Operando* X-ray Absorption Spectroscopy Identifies a Monoclinic ZrO_2 :In Solid Solution as the Active Phase for the Hydrogenation of CO_2 to Methanol. *ACS Catalysis*, v. 10, n. 17, p. 10060–10067, set. 2020. ISSN 2155-5435, 2155-5435.
- [76] TSOUKALOU, A. et al. Structural Evolution and Dynamics of an In_2O_3 Catalyst for CO_2 Hydrogenation to Methanol: An Operando XAS-XRD and In Situ TEM Study. *Journal of the American Chemical Society*, v. 141, n. 34, p. 13497–13505, ago. 2019. ISSN 0002-7863, 1520-5126.
- [77] TSOUKALOU, A. et al. Hydrogen dissociation sites on indium-based ZrO_2 -supported catalysts for hydrogenation of CO_2 to methanol. *Catalysis Today*, v. 387, p. 38–46, mar. 2022. ISSN 09205861.
- [78] FREI, M. S. et al. Atomic-scale engineering of indium oxide promotion by palladium for methanol production via CO_2 hydrogenation. *Nature Communications*, v. 10, n. 1, p. 3377, jul. 2019. ISSN 2041-1723.
- [79] HAN, Z. et al. Atomically dispersed Pt^{n+} species as highly active sites in Pt/In_2O_3 catalysts for methanol synthesis from CO_2 hydrogenation. *Journal of Catalysis*, v. 394, p. 236–244, fev. 2021. ISSN 00219517.
- [80] ARAÚJO, T. P. et al. Flame-made ternary $Pd-In_2O_3-ZrO_2$ catalyst with enhanced oxygen vacancy generation for CO_2 hydrogenation to methanol. *Nature Communications*, v. 13, n. 1, p. 5610, set. 2022. ISSN 2041-1723.
- [81] ZHANG, Z. et al. Improvement in the activity of Ni/In_2O_3 with the addition of ZrO_2 for CO_2 hydrogenation to methanol. *Catalysis Communications*, v. 162, p. 106386, fev. 2022. ISSN 15667367.
- [82] LU, Z. et al. A Highly Active $Au/In_2O_3-ZrO_2$ Catalyst for Selective Hydrogenation of CO_2 to Methanol. *Catalysts*, v. 10, n. 11, p. 1360, nov. 2020. ISSN 2073-4344.
- [83] AZHARI, N. J. et al. Methanol synthesis from CO_2 : A mechanistic overview. *Results in Engineering*, v. 16, p. 100711, dez. 2022. ISSN 25901230.
- [84] WANG, J. et al. A highly selective and stable $ZnO-ZrO_2$ solid solution catalyst for CO_2 hydrogenation to methanol. *Science Advances*, v. 3, n. 10, p. e1701290, out. 2017. ISSN 2375-2548.
- [85] LI, G. et al. CO_2 Hydrogenation to Methanol over Cd_4/TiO_2 Catalyst: Insight into Multifunctional Interface. *ChemCatChem*, v. 14, n. 5, p. e202101646, mar. 2022. ISSN 1867-3880, 1867-3899.

- [86] KUNKES, E. L. et al. Hydrogenation of CO₂ to methanol and CO on Cu/ZnO/Al₂O₃: Is there a common intermediate or not? *Journal of Catalysis*, v. 328, p. 43–48, ago. 2015. ISSN 00219517.
- [87] YAO, L. et al. Synergy between active sites of Cu-In-Zr-O catalyst in CO₂ hydrogenation to methanol. *Journal of Catalysis*, v. 372, p. 74–85, abr. 2019. ISSN 00219517.
- [88] GRABOW, L. C.; MAVRIKAKIS, M. Mechanism of Methanol Synthesis on Cu through CO₂ and CO Hydrogenation. *ACS Catalysis*, v. 1, n. 4, p. 365–384, abr. 2011. ISSN 2155-5435, 2155-5435.
- [89] LI, Y.; CHAN, S. H.; SUN, Q. ChemInform Abstract: Heterogeneous Catalytic Conversion of CO₂ : A Comprehensive Theoretical Review. *ChemInform*, v. 46, n. 34, p. no–no, ago. 2015. ISSN 09317597.
- [90] SUN, K. Highly active Pt/In₂O₃-ZrO₂ catalyst for CO₂ hydrogenation to methanol with enhanced CO tolerance: The effects of ZrO₂. 2023.
- [91] MECHANISTIC Studies of Methanol Synthesis over Cu from CO/CO₂/H₂/H₂O.
- [92] YANG, Y. et al. Surface-Bound Intermediates in Low-Temperature Methanol Synthesis on Copper: Participants and Spectators. *ACS Catalysis*, v. 5, n. 12, p. 7328–7337, dez. 2015. ISSN 2155-5435, 2155-5435.
- [93] PASUPULETY, N. et al. Studies on Au/Cu-Zn-Al catalyst for methanol synthesis from CO₂. *Applied Catalysis A: General*, v. 504, p. 308–318, set. 2015. ISSN 0926860X.
- [94] ZHAO, Y.-F. et al. Insight into methanol synthesis from CO₂ hydrogenation on Cu(111): Complex reaction network and the effects of H₂O. *Journal of Catalysis*, v. 281, n. 2, p. 199–211, jul. 2011. ISSN 00219517.
- [95] TANG, Q. et al. Synthesis of methanol from CO₂ hydrogenation promoted by dissociative adsorption of hydrogen on a Ga₃Ni₅ (221) surface. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 19, n. 28, p. 18539–18555, 2017. ISSN 1463-9076, 1463-9084.
- [96] LI, H. et al. Synergetic interaction between neighbouring platinum monomers in CO₂ hydrogenation. *Nature Nanotechnology*, v. 13, n. 5, p. 411–417, maio 2018. ISSN 1748-3387, 1748-3395.

- [97] BRAGA, A. H.; VIDINHA, P.; ROSSI, L. M. Hydrogenation of carbon dioxide: From waste to value. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, v. 26, p. 100386, dez. 2020. ISSN 24522236.
- [98] LU, Z. et al. CO₂ hydrogenation to methanol over Rh/In₂O₃-ZrO₂ catalyst with improved activity. *Green Chemical Engineering*, v. 3, n. 2, p. 165–170, jun. 2022. ISSN 26669528.
- [99] ARAÚJO, T. P. et al. Design of Flame-Made ZnZrO_x Catalysts for Sustainable Methanol Synthesis from CO₂. *Advanced Energy Materials*, v. 13, n. 14, p. 2204122, abr. 2023. ISSN 1614-6832, 1614-6840.
- [100] LIU, Y. et al. Critical role of formaldehyde during methanol conversion to hydrocarbons. *Nature Communications*, v. 10, n. 1, p. 1462, abr. 2019. ISSN 2041-1723.
- [101] NICOLAIDES, C. et al. Conversion of methanol and isobutanol to MTBE. *Applied Catalysis A: General*, v. 103, n. 2, p. 223–232, set. 1993. ISSN 0926860X.
- [102] NAKAMURA, J.; CHOI, Y.; FUJITANI, T. On the Issue of the Active Site and the Role of ZnO in Cu/ZnO Methanol Synthesis Catalysts. *Topics in Catalysis*, v. 22, p. 277–285, abr. 2003.
- [103] KURTZ, M. et al. Deactivation of Supported Copper Catalysts for Methanol Synthesis. *Catalysis Letters*, v. 86, p. 77–80, mar. 2003.
- [104] HU, J. et al. New Insights into the Role of Al₂O₃ in the Promotion of CuZnAl Catalysts: A Model Study. *Chemistry - A European Journal*, v. 23, n. 44, p. 10632–10637, ago. 2017. ISSN 09476539.
- [105] HEENEMANN, M. et al. The Mechanism of Interfacial CO₂ Activation on Al Doped Cu/ZnO. *ACS Catalysis*, v. 10, n. 10, p. 5672–5680, maio 2020. ISSN 2155-5435, 2155-5435.
- [106] GRIFT, C. V. D. et al. Preparation of silica-supported copper catalysts by means of deposition-precipitation. *Applied Catalysis*, v. 59, n. 1, p. 275–289, mar. 1990. ISSN 01669834.
- [107] CARVALHO, D. L. et al. Mg and Al mixed oxides and the synthesis of n-butanol from ethanol. *Applied Catalysis A: General*, v. 415–416, p. 96–100, fev. 2012. ISSN 0926860X.

- [108] GIANNOZZI, P. et al. Quantum ESPRESSO: A modular and open-source software project for quantum simulations of materials. *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 21, n. 39, p. 395502, set. 2009. ISSN 0953-8984, 1361-648X. Comment: 36 pages, 5 figures, resubmitted to J.Phys.: Condens. Matter.
- [109] REICHENBACH, T. et al. Ab initio study of CO₂ hydrogenation mechanisms on inverse ZnO/Cu catalysts. *Journal of Catalysis*, v. 360, p. 168–174, abr. 2018. ISSN 00219517.
- [110] NARKHEDE, N. et al. Isomorphous substitution method to fabricating pure phase Al-doped zinc malachite: Defects driven promotion improvement and enhanced synergy between Cu-ZnO. *ChemCatChem*, v. 12, n. 22, p. 5697–5709, nov. 2020. ISSN 1867-3880, 1867-3899.
- [111] FUJITA, S.-I. et al. Methanol synthesis from CO₂ over Cu/ZnO catalysts prepared from various coprecipitated precursors. *Catalysis Today*, v. 45, n. 1-4, p. 241–244, out. 1998. ISSN 09205861.
- [112] FUJITA, S.-I. et al. Preparation of a coprecipitated Cu/ZnO catalyst for the methanol synthesis from CO₂ — effects of the calcination and reduction conditions on the catalytic performance. *Applied Catalysis A: General*, v. 207, n. 1-2, p. 121–128, fev. 2001. ISSN 0926860X.
- [113] KOWALIK, P. et al. The effect of the precursor ageing on properties of the Cu/ZnO/In₂O₃ catalyst for low temperature water–gas shift (LT-WGS). *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 392, p. 127–133, out. 2014. ISSN 13811169.
- [114] MOTA, N. et al. Highly active Cu/ZnO–Al catalyst for methanol synthesis: Effect of aging on its structure and activity. *RSC Advances*, v. 8, n. 37, p. 20619–20629, 2018. ISSN 2046-2069.
- [115] BEHRENS, M. et al. The effect of Al-doping on ZnO nanoparticles applied as catalyst support. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, v. 15, n. 5, p. 1374–1381, 2013. ISSN 1463-9076, 1463-9084.
- [116] UVAROV, V.; POPOV, I. An estimation of the correctness of XRD results obtained from the analysis of materials with bimodal crystallite size distribution. *CrystEngComm*, v. 17, n. 43, p. 8300–8306, 2015. ISSN 1466-8033.
- [117] DEY, A. et al. Investigation of charge transport properties in less defective nanostructured ZnO based Schottky diode. *RSC Advances*, v. 5, n. 46, p. 36560–36567, 2015. ISSN 2046-2069.

- [118] HARTNER, S. et al. Electrical properties of aluminum-doped zinc oxide (AZO) nanoparticles synthesized by chemical vapor synthesis. *Nanotechnology*, v. 20, n. 44, p. 445701, nov. 2009. ISSN 0957-4484, 1361-6528.
- [119] DEBNATH, T. et al. Site selective response of cationic dopants in ZnO nanomaterials: Optical, dielectric and magnetic behaviors. *Materials Chemistry and Physics*, v. 296, p. 127284, fev. 2023. ISSN 02540584.
- [120] GABÁS, M. et al. Differences in n-type doping efficiency between Al- and Ga-ZnO films. *Journal of Applied Physics*, v. 113, n. 16, p. 163709, abr. 2013. ISSN 0021-8979, 1089-7550.
- [121] SERIER, H.; GAUDON, M.; MÉNÉTRIER, M. Al-doped ZnO powdered materials: Al solubility limit and IR absorption properties. *Solid State Sciences*, v. 11, n. 7, p. 1192–1197, jul. 2009. ISSN 12932558.
- [122] SHANNON, R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallographica Section A*, v. 32, n. 5, p. 751–767, set. 1976. ISSN 0567-7394.
- [123] KARAZMOUDEH, N. J.; SOLTANIEH, M.; HASHEMINIASARI, M. Structural and photocatalytic properties of undoped and Zn-doped CuO thin films deposited by reactive magnetron sputtering. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 947, p. 169564, jun. 2023. ISSN 09258388.
- [124] GONG, Y. et al. Enhanced acetone sensing properties of Pt@Al-doped ZnO core-shell nanoparticles. *Sensors and Actuators B: Chemical*, v. 329, p. 129153, fev. 2021. ISSN 09254005.
- [125] YOO, R. et al. Sensing of acetone by Al-doped ZnO. *Sensors and Actuators B: Chemical*, v. 283, p. 107–115, mar. 2019. ISSN 09254005.
- [126] Morales-Mendoza, J. et al. Synthesis, structural and optical properties of Cu doped ZnO and CuO–ZnO composite nanoparticles. *Nano-Structures & Nano-Objects*, v. 34, p. 100967, abr. 2023. ISSN 2352507X.
- [127] SAXENA, G. et al. Structural co-related optical properties of Al and Cu co-doped ZnO nanoparticles. *Nano-Structures & Nano-Objects*, v. 35, p. 100986, jul. 2023. ISSN 2352507X.
- [128] ALJAWFI, R. N.; MOLLAH, S. Properties of Co/Ni codoped ZnO based nanocrystalline DMS. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 323, n. 23, p. 3126–3132, dez. 2011. ISSN 03048853.

- [129] EVERETT, O. E. et al. The role of oxygen vacancies in the CO₂ methanation employing Ni/ZrO₂ doped with Ca. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 45, n. 11, p. 6352–6359, fev. 2020. ISSN 03603199.
- [130] RODRIGUES, M. T. et al. RWGS reaction employing Ni/Mg(Al,Ni)O - The role of the O vacancies. *Applied Catalysis A: General*, v. 543, p. 98–103, ago. 2017. ISSN 0926860X.
- [131] ZONETTI, P. C. et al. The Ni_xCe_{0.75}Zr_{0.25-x}O₂ solid solution and the RWGS. *Applied Catalysis A: General*, v. 475, p. 48–54, abr. 2014. ISSN 0926860X.
- [132] GONZALEZ, G. G. et al. Two mechanisms for acetic acid synthesis from ethanol and water. *Journal of Catalysis*, v. 380, p. 343–351, dez. 2019. ISSN 00219517.
- [133] HANSEN, H. A.; WOLVERTON, C. Kinetics and Thermodynamics of H₂ O Dissociation on Reduced CeO₂ (111). *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 118, n. 47, p. 27402–27414, nov. 2014. ISSN 1932-7447, 1932-7455.
- [134] GUO, T. et al. Effect of surface basicity over the supported Cu-ZnO catalysts on hydrogenation of CO₂ to methanol. *Journal of Catalysis*, v. 407, p. 312–321, mar. 2022. ISSN 00219517.
- [135] ZHANG, G. et al. Tuning surface-interface structures of ZrO₂ supported copper catalysts by in situ introduction of indium to promote CO₂ hydrogenation to methanol. *Applied Catalysis A: General*, v. 605, p. 117805, set. 2020. ISSN 0926860X.
- [136] SILVA, R. J. D. et al. Synthesis of methanol and dimethyl ether from the CO₂ hydrogenation over Cu-ZnO supported on Al₂O₃ and Nb₂O₅. *Journal of CO₂ Utilization*, v. 15, p. 83–88, set. 2016. ISSN 22129820.
- [137] RUI, N. et al. CO₂ Hydrogenation on ZrO₂/Cu(111) Surfaces: Production of Methane and Methanol. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 60, n. 51, p. 18900–18906, dez. 2021. ISSN 0888-5885, 1520-5045.
- [138] SENANAYAKE, S. D. et al. Hydrogenation of CO₂ to Methanol on CeO_x/Cu(111) and ZnO/Cu(111) Catalysts: Role of the Metal–Oxide Interface and Importance of Ce³⁺ Sites. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 120, n. 3, p. 1778–1784, jan. 2016. ISSN 1932-7447, 1932-7455.
- [139] MUKHERJEE, S. et al. Structural, optical, and electrical properties of Zn Al O nanoparticles near the Al solubility limit. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 814, p. 152015, jan. 2020. ISSN 09258388.

- [140] YANG, X. et al. Al solubility in ZnO nanocrystals synthesized by solvothermal method.
- [141] LI, S. et al. Highly Efficient CO₂ Hydrogenation to Methanol over the Mesoporous Cu/AlZnO Catalyst. *European Journal of Inorganic Chemistry*, v. 2021, n. 35, p. 3601–3610, set. 2021. ISSN 1434-1948, 1099-0682.
- [142] CHENG, Z. et al. Insights into the Inducing Effect of Aluminum on Cu–ZnO Synergy for Methanol Steam Reforming. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 61, n. 32, p. 11699–11707, ago. 2022. ISSN 0888-5885, 1520-5045.
- [143] CHEN, H. et al. CO₂ hydrogenation to methanol over Cu/ZnO/ZrO₂ catalysts: Effects of ZnO morphology and oxygen vacancy. *Fuel*, v. 314, p. 123035, abr. 2022. ISSN 00162361.
- [144] LU, S. et al. Effect of In₂O₃ particle size on CO₂ hydrogenation to lower olefins over bifunctional catalysts. *Chinese Journal of Catalysis*, v. 42, n. 11, p. 2038–2048, nov. 2021. ISSN 18722067.
- [145] ZONETTI, P. C. et al. Isobutene from Ethanol: Describing the Synergy between In₂O₃ and *m*-ZrO₂. *ChemCatChem*, v. 11, n. 16, p. 4011–4020, ago. 2019. ISSN 1867-3880, 1867-3899.
- [146] BRONSATO, B. J. D. S. et al. How the interaction between In₂O₃-ZrO₂ promotes the isobutene synthesis from ethanol? *Catalysis Today*, p. S0920586120304636, jul. 2020. ISSN 09205861.
- [147] TAN, S. et al. Catalytic propane dehydrogenation over In₂O₃-Ga₂O₃ mixed oxides. *Applied Catalysis A: General*, v. 498, p. 167–175, jun. 2015. ISSN 0926860X.
- [148] WALSH, A.; CATLOW, C. R. A. Structure, stability and work functions of the low index surfaces of pure indium oxide and Sn-doped indium oxide (ITO) from density functional theory. *Journal of Materials Chemistry*, v. 20, n. 46, p. 10438, 2010. ISSN 0959-9428, 1364-5501.
- [149] YANG, C. et al. Strong Electronic Oxide–Support Interaction over In₂O₃/ZrO₂ for Highly Selective CO₂ Hydrogenation to Methanol. *Journal of the American Chemical Society*, v. 142, n. 46, p. 19523–19531, nov. 2020. ISSN 0002-7863, 1520-5126.
- [150] Posada-Borbón, A.; GRÖNBECK, H. CO₂ adsorption on hydroxylated In₂O₃ (110). *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 21, n. 39, p. 21698–21708, 2019. ISSN 1463-9076, 1463-9084.

- [151] DANG, S. et al. Rationally designed indium oxide catalysts for CO₂ hydrogenation to methanol with high activity and selectivity. *Science Advances*, v. 6, n. 25, p. eaaz2060, jun. 2020. ISSN 2375-2548.
- [152] QIN, B. et al. Understanding the structure-performance relationship of cubic In₂O₃ catalysts for CO₂ hydrogenation. *Journal of CO₂ Utilization*, v. 49, p. 101543, jul. 2021. ISSN 22129820.
- [153] CHAGAS, L. H. et al. The Role of the Oxygen Vacancies in the Synthesis of 1, 3-Butadiene from Ethanol. *ChemCatChem*, v. 11, n. 22, p. 5625–5632, nov. 2019. ISSN 1867-3880, 1867-3899.
- [154] CANNIZZARO, F.; HENSEN, E. J. M.; FILOT, I. A. W. The Promoting Role of Ni on In₂O₃ for CO₂ Hydrogenation to Methanol. *ACS Catalysis*, v. 13, n. 3, p. 1875–1892, fev. 2023. ISSN 2155-5435, 2155-5435.
- [155] SUN, K. et al. A highly active Pt/In₂O₃ catalyst for CO₂ hydrogenation to methanol with enhanced stability. *Green Chemistry*, v. 22, n. 15, p. 5059–5066, 2020. ISSN 1463-9262, 1463-9270.
- [156] DOSTAGIR, N. H. M. et al. Rh promoted In₂O₃ as a highly active catalyst for CO₂ hydrogenation to methanol. *Catalysis Science & Technology*, v. 10, n. 24, p. 8196–8202, 2020. ISSN 2044-4753, 2044-4761.
- [157] SHEN, C. et al. CO₂ Hydrogenation to Methanol on Indium Oxide-Supported Rhenium Catalysts: The Effects of Size. *ACS Catalysis*, v. 12, n. 20, p. 12658–12669, out. 2022. ISSN 2155-5435, 2155-5435.
- [158] TIAN, G. et al. Solid-State Synthesis of Pd/In₂O₃ Catalysts for CO₂ Hydrogenation to Methanol. *Catalysis Letters*, v. 153, n. 3, p. 903–910, mar. 2023. ISSN 1011-372X, 1572-879X.
- [159] ARAÚJO, T. P. et al. Flame Spray Pyrolysis as a Synthesis Platform to Assess Metal Promotion in In₂O₃-Catalyzed CO₂ Hydrogenation. *Advanced Energy Materials*, v. 12, n. 14, p. 2103707, abr. 2022. ISSN 1614-6832, 1614-6840.
- [160] CANNIZZARO, F. et al. A computational study of CO₂ hydrogenation on single atoms of Pt, Pd, Ni and Rh on In₂O₃ (111). *Catalysis Science & Technology*, v. 13, n. 16, p. 4701–4715, 2023. ISSN 2044-4753, 2044-4761.
- [161] JIANG, X. et al. A combined experimental and DFT study of H₂ effect on In₂O₃/ZrO₂ catalyst for CO₂ hydrogenation to methanol. *Journal of Catalysis*, v. 383, p. 283–296, mar. 2020. ISSN 00219517.

- [162] NØRSKOV, J.; SCHEFFLER, M.; TOULHOAT, H. Density Functional Theory in Surface Science and Heterogeneous Catalysis. *MRS Bulletin*, v. 31, n. 9, p. 669–674, set. 2006. ISSN 0883-7694, 1938-1425.
- [163] LEE, Y.-K. Density Functional Theory (DFT) Calculations and Catalysis. *Catalysts*, v. 11, n. 4, p. 454, abr. 2021. ISSN 2073-4344.
- [164] BURSCHE, M. et al. Best-Practice DFT Protocols for Basic Molecular Computational Chemistry. *Angewandte Chemie International Edition*, v. 61, n. 42, p. e202205735, out. 2022. ISSN 1433-7851, 1521-3773.
- [165] LIU, W. et al. Molecular Dynamics and Machine Learning in Catalysts. *Catalysts*, v. 11, n. 9, p. 1129, set. 2021. ISSN 2073-4344.
- [166] LIU, X.; WEN, X.; HOFFMANN, R. Surface Activation of Transition Metal Nanoparticles for Heterogeneous Catalysis: What We Can Learn from Molecular Dynamics. *ACS Catalysis*, v. 8, n. 4, p. 3365–3375, abr. 2018. ISSN 2155-5435, 2155-5435.
- [167] WALDOW, S. P.; SOUZA, R. A. D. Is excess faster than deficient? A molecular-dynamics study of oxygen-interstitial and oxygen-vacancy diffusion in CeO₂. *Journal of Physics: Energy*, v. 2, n. 2, p. 024001, abr. 2020. ISSN 2515-7655.
- [168] Silva-Calpa, L. D. R. et al. The Zn_xZr_{1-x}O_{2-y} solid solution on m-ZrO₂: Creating O vacancies and improving the m-ZrO₂ redox properties. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 425, p. 166–173, dez. 2016. ISSN 13811169.
- [169] WALSH, A. et al. Physical Properties, Intrinsic Defects, and Phase Stability of Indium Sesquioxide. *Chemistry of Materials*, v. 21, n. 20, p. 4962–4969, out. 2009. ISSN 0897-4756, 1520-5002.
- [170] WALSH, A. et al. Potential energy landscapes for anion Frenkel-pair formation in ceria and india. *Solid State Ionics*, v. 184, n. 1, p. 52–56, mar. 2011. ISSN 01672738.
- [171] MOMMA, K.; IZUMI, F. VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. *Journal of Applied Crystallography*, v. 44, n. 6, p. 1272–1276, dez. 2011. ISSN 0021-8898.
- [172] THE Classical Equation of State of Gaseous Helium, Neon and Argon. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, v. 168, n. 933, p. 264–283, out. 1938. ISSN 0080-4630, 2053-9169.

- [173] BANDURA, A. V.; LUKYANOV, S. I.; EVARESTOV, R. A. Atom–atom force field for simulation of zirconia bulk, nanosheets and nanotubes. *Molecular Simulation*, v. 43, n. 12, p. 886–899, ago. 2017. ISSN 0892-7022, 1029-0435.
- [174] KILO, M. et al. Oxygen diffusion in yttria stabilised zirconia—experimental results and molecular dynamics calculations. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, v. 5, n. 11, p. 2219–2224, 2003. ISSN 1463-9076, 1463-9084.
- [175] FUGANE, K. et al. Defect Structure Analysis of Heterointerface between Pt and CeO_x Promoter on Pt Electro-Catalyst. *ACS Applied Materials & Interfaces*, v. 7, n. 4, p. 2698–2707, fev. 2015. ISSN 1944-8244, 1944-8252.
- [176] THOMPSON, A. P. et al. LAMMPS - a flexible simulation tool for particle-based materials modeling at the atomic, meso, and continuum scales. *Computer Physics Communications*, v. 271, p. 108171, fev. 2022. ISSN 00104655.
- [177] DAOUD, S. et al. First-Principles Study of Structural, Elastic and Mechanical Properties of Zinc-Blende Boron Nitride (B3-BN). *Acta Physica Polonica A*, v. 122, n. 1, p. 109–115, jul. 2012. ISSN 0587-4246, 1898-794X.
- [178] LEWIS, G. V.; CATLOW, C. R. A. Potential models for ionic oxides. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, v. 18, n. 6, p. 1149–1161, fev. 1985. ISSN 0022-3719.
- [179] CUI, Z.; SUN, Y.; QU, J. Molecular dynamics simulation of reduced CeO₂. *Solid State Ionics*, v. 226, p. 24–29, out. 2012. ISSN 01672738.
- [180] SCHWARZ, J. A.; CONTESCU, C.; CONTESCU, A. Methods for Preparation of Catalytic Materials. *Chemical Reviews*, v. 95, n. 3, p. 477–510, maio 1995. ISSN 0009-2665, 1520-6890.
- [181] H. G. Karge. Solid-State Ion Exchange in Zeolites. In: *Handbook of Heterogeneous Catalysis*. 2nd, completely revised and enlarged ed. ed. Weinheim: Wiley-VCH, 2008. ISBN 978-3-527-31241-2.
- [182] KOSMULSKI, M. Isoelectric points and points of zero charge of metal (hydr)oxides: 50years after Parks' review. *Advances in Colloid and Interface Science*, v. 238, p. 1–61, dez. 2016. ISSN 00018686.
- [183] KOSMULSKI, M. Pristine Points of Zero Charge of Gallium and Indium Oxides. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 238, n. 1, p. 225–227, jun. 2001. ISSN 00219797.

- [184] YE, X. et al. Highly Selective Hydrogenation of CO₂ to Ethanol via Designed Bifunctional Ir₁-In₂O₃ Single-Atom Catalyst. *Journal of the American Chemical Society*, v. 142, n. 45, p. 19001–19005, nov. 2020. ISSN 0002-7863, 1520-5126.
- [185] CHAKRABORTY, S. et al. Semiquantitative Evaluation of Secondary Carbonates via Portable X-ray Fluorescence Spectrometry. *Soil Science Society of America Journal*, v. 81, n. 4, p. 844–852, jul. 2017. ISSN 03615995.
- [186] CAMPOSECO, R. et al. Behavior of Lewis and Brønsted surface acidity featured by Ag, Au, Ce, La, Fe, Mn, Pd, Pt, V and W decorated on protonated titanate nanotubes. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 236, p. 235–243, dez. 2016. ISSN 13871811.
- [187] SHI, T. et al. Engineering the crystal facets of Pt/In₂O₃ catalysts for high-efficiency methanol synthesis from CO₂ hydrogenation. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 651, p. 129782, out. 2022. ISSN 09277757.
- [188] WU, X. et al. Designing ZrO₂-based catalysts for the direct synthesis of isobutene from syngas: The studies on Zn promoter role. *Fuel*, v. 243, p. 34–40, maio 2019. ISSN 00162361.
- [189] Silva-Calpa, L. D. R. et al. Acetone from ethanol employing Zn₂Zr_{1-x}O_{2-y}. *Catalysis Today*, v. 289, p. 264–272, jul. 2017. ISSN 09205861.
- [190] TANG, Z. et al. Pt/ZrO₂ Prepared by Atomic Trapping: An Efficient Catalyst for the Conversion of Glycerol to Lactic Acid with Concomitant Transfer Hydrogenation of Cyclohexene. *ACS Catalysis*, v. 9, n. 11, p. 9953–9963, nov. 2019. ISSN 2155-5435, 2155-5435.
- [191] GHUMAN, K. K. et al. Microstructural and Electronic Properties of the YSZ/CeO₂ Interface via Multiscale Modeling. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 124, n. 29, p. 15680–15687, jul. 2020. ISSN 1932-7447, 1932-7455.
- [192] MAREZIO, M. Refinement of the crystal structure of In₂O₃ at two wavelengths. *Acta Crystallographica*, v. 20, n. 6, p. 723–728, nov. 1966. ISSN 0365-110X.
- [193] LIU, D. et al. High-pressure x-ray diffraction and Raman spectra study of indium oxide. *Journal of Applied Physics*, v. 104, n. 8, p. 083506, out. 2008. ISSN 0021-8979, 1089-7550.
- [194] WEIHER, R. L.; LEY, R. P. Thermal Expansion of Indium Oxide. *Journal of Applied Physics*, v. 34, n. 6, p. 1833–1834, jun. 1963. ISSN 0021-8979, 1089-7550.

- [195] KUNDRA, K. D.; ALI, S. Z. Thermal expansion of In_2O_3 . *Journal of Applied Crystallography*, v. 3, n. 6, p. 543–545, dez. 1970. ISSN 0021-8898.
- [196] CAO, A. et al. Relations between Surface Oxygen Vacancies and Activity of Methanol Formation from CO_2 Hydrogenation over In_2O_3 Surfaces. *ACS Catalysis*, v. 11, n. 3, p. 1780–1786, fev. 2021. ISSN 2155-5435, 2155-5435.
- [197] FREI, M. S. et al. Role of Zirconia in Indium Oxide-Catalyzed CO_2 Hydrogenation to Methanol. *ACS Catalysis*, v. 10, n. 2, p. 1133–1145, jan. 2020. ISSN 2155-5435, 2155-5435.
- [198] HWANG, K.-R. et al. Pt/ ZrO_2 catalyst for a single-stage water-gas shift reaction: Ti addition effect. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 38, n. 14, p. 6044–6051, maio 2013. ISSN 03603199.
- [199] PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Physical Review Letters*, v. 77, n. 18, p. 3865–3868, out. 1996. ISSN 0031-9007, 1079-7114.
- [200] RAPPE, A. M. et al. Optimized pseudopotentials. *Physical Review B*, v. 41, n. 2, p. 1227–1230, jan. 1990. ISSN 0163-1829, 1095-3795.

A

Apêndice A - Resultados experimentais complementares ao estudo dos catalisadores de Cu/ZnO/Al

Tabela A.1: Percentual de fases obtidos a partir do refinamento do Rietveld para as amostras de catalisadores CZ e CZA reduzidos

	CZ	CZA1.8	CZA3.8	CZA5.8
	% fases			
ZnO	55,66(73)	55,01(83)	37,78(69)	39,66(82)
CuO	8,33(53)	10,03(62)	32,73(93)	33,0(11)
Cu	13,92(74)	15,95(75)	12,14(34)	6,63(68)
Cu ₂	22,09(67)	19,01(82)	17,36(47)	20,68(68)

Tabela A.2: Taxa de formação de CO para os catalisadores nas condições: 270 °C, 50 atm e razão H₂/CO₂=3/1

Catalisador	Taxa de formação de CO/ mmolg _{cat} min ⁻¹
CZ	0,940
CZA1.8	1,120
CZA3.8	0,950
CZA5.8	0,509

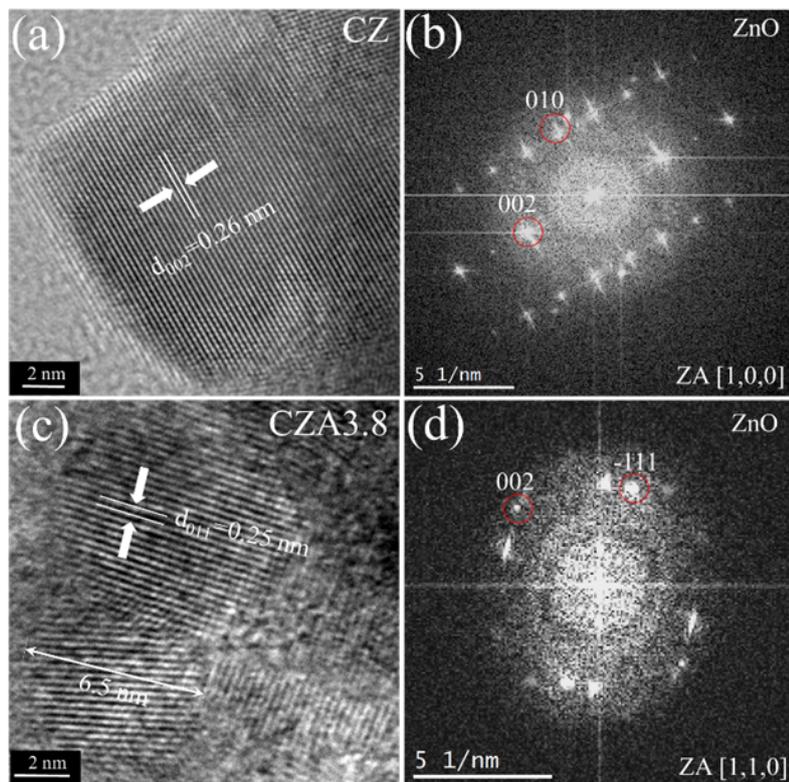


Figura A.1: Microfotografias em alta resolução (HRTEM) das amostras (a,b) CZ e (c,d) CZA3.8

B

Apêndice B - Metodologia dos cálculos computacionais para estudo dos catalisadores de Cu/ZnO/Al

Os cálculos em DFT foram realizados considerando que os estados de valência eletrônica de Kohn-Sham foram expandidos em ondas planas até 45 Ry e 360 Ry (1 Ry = 13,61 eV) para energia cinética e densidade de carga cinética, respectivamente. A polarização de spin foi levada em conta em todos os cálculos. As contribuições de troca eletrônica e correlação foram feitas de acordo com o método de formulação de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) da aproximação de gradiente generalizado [199]. Os pseudopotenciais com correção relativística escalar de Rappe-Rabe-Kaxiras-Joannopoulos foram usados para descrever as interações dos elétrons de valência do núcleo [200]. As posições atômicas das supercélulas foram otimizadas usando o algoritmo Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno (BFGS), conforme implementado no QE.

Para o estudo teórico dos catalisadores de Cu/ZnO/Al, a fase ativa foi proposta como uma fase óxido-metal inversa, conforme proposto na literatura. Os modelos foram escolhidos para simular a presença e ausência de uma vacância de oxigênio e de Al. Foi escolhido o plano do Cu de índice de Miller (111) para representar o suporte metálico. O parâmetro de rede calculado do metal Cu Fm $\bar{3}$ m em massa usando uma grade de malha k de 12x12x12 foi de 3,675 Å ($\alpha = 90,00^\circ$) e está de acordo com o valor experimental ($a = 3,615$ Å; $\alpha = 90,00^\circ$) (ICSD-7954 e ICSD-136042). Em seguida, os vetores de célula unitária otimizados pelo DFT foram transladados seis vezes ao longo dos eixos cristalográficos a e b, gerando um modelo de superfície (*slab*) (6x6) contendo 108 átomos de Cu, divididos em três camadas atômicas, a fim de se obter uma área grande o suficiente para evitar a interação entre as repetições periódicas. De forma semelhante, a mesma abordagem foi realizada por outros autores em estudos anteriores [72, 109]. Apenas o ponto Γ foi usado para amostrar a zona de Brillouin da supercélula e foi aplicada uma gaussiana de 0,01Ry para as ocupações eletrônicas. A autoconsistência foi alcançada quando a força aplicada em cada átomo foi menor que 1×10^{-3} Ry/Bohr e a variação da energia total entre duas iterações consecutivas foi da ordem de 1×10^{-4} Ry.

O relaxamento atômico foi considerado com a fixação da camada inferior de átomos de Cu em suas posições otimizadas e permitindo que os átomos

restantes, inclusive as partículas de ZnO depositadas e os adsorventes, relaxassem sem qualquer tipo de restrição. Uma camada de vácuo de pelo menos 15 Å foi incluída na direção perpendicular ao plano da superfície para minimizar interações periódicas. Os rearranjos de carga devido às interações entre as duas faces da placa foram minimizados por meio da aplicação de correções de dipolo, conforme proposto por Bengtsson e implementado no pacote Quantum Espresso [108].

Com base no sistema ZnO/Cu puro, a energia de formação de vacância (ZnO_x/Cu) (E_{vac}) foi calculada de acordo com a seguinte equação:

$$E_{vac} = E_{ZnO/Cu} - [E_{(ZnO_x/Cu)} + E_{(1/2O_2)}] \quad (B-1)$$

Nessa equação, $E_{ZnO/Cu}$ e $E_{ZnO_x/Cu}$ representam as energias totais calculadas por DFT relacionadas à partícula estequiométrica de ZnO e à partícula sem um átomo de oxigênio (ZnO_x) sobre Cu(111), respectivamente. Enquanto $E_{(1/2O_2)}$ é a metade da energia de uma molécula de O₂ (obtida isolando a molécula em uma grande caixa cúbica de 25x25x25 Å³).

As energias de formação de vacância relacionadas aos sistemas dopados com Al (E_{vacAl}) foram calculadas de acordo com a equação:

$$E_{vac}^{Al} = [E_{ZnO/Cu} - E_{(ZnO_x/Cu)} + E_{(1/2O_2)}][E_{(ZnAlO/Cu)} + E_{Zn} - (E_{(ZnO/Cu)} + E_{Al})] \quad (B-2)$$

É importante destacar que a energia liberada no processo de troca Zn por Al foi adicionada à energia necessária para eliminar um átomo de O. Dessa forma, $E_{(ZnAlO/Cu)}$ é a energia total calculada por DFT relacionada ao sistema dopado com Al, enquanto E_{Zn} e E_{Al} representam as energias totais dos átomos de Zn e Al. $E_{(ZnO/Cu)}$, $E_{(ZnO_x/Cu)}$ e $E_{(1/2O_2)}$ representam as energias totais relacionadas à partícula estequiométrica de ZnO e de ZnO_x, enquanto $E_{(1/2O_2)}$ é a metade da energia de uma molécula de O₂ (obtida isolando a molécula em uma caixa cúbica de 25x25x25 Å³).

C

Apêndice C - Informações complementares para os catalisadores de In_2O_3 e ZrO_2

C.0.1

Metodologia para a reação de desidrogenação do ciclohexano

A reação de desidrogenação do ciclohexano foi usada como uma medida indireta de determinação da área metálica para os catalisadores de Pt. A metodologia teve por base o estudo de Everett et al [129]. As amostras (250mg e 450mg) dos catalisadores de Pt- In_2O_3 obtidas por impregnação úmida foram submetidas à uma secagem em rampa de temperatura (25°C até 270°C), com taxa de 20°Cmin⁻¹, seguida por redução com 20% H_2/N_2 a 50mlmin⁻¹.

Para essa análise foi utilizada uma unidade multipropósito, contendo um reator de tubo em "U", com leito fixo. A unidade é acoplada a um cromatógrafo equipado com um detector de chama ionizável, permitindo o contínuo monitoramento online dos produtos. A reação ocorreu sob pressão ambiente à 270°C, sendo o ciclohexano gerado a partir de um saturador estabilizado a 12°C, empregando H_2 como gás de arraste. Embora a vazão de alimentação de reagentes no reator tenha sido ajustada para se obter conversões próximas à 10%, o catalisador foi inativo, mesmo com o uso de uma massa maior (450mg).

C.0.2

Resultados complementares no estudo dos catalisadores de In_2O_3 e ZrO_2

A Tabela C.1 mostra os resultados dos testes catalíticos em termos de conversão de CO_2 , seletividade dos produtos e balanço de carbono. É importante destacar que, os resultados dos testes na Tabela C.1 foram realizados com 10 mLmin⁻¹ de fluxo da mistura H_2/CO_2 , com exceção do catalisador 0,6Pt-In, para o qual foi utilizado um fluxo de 70 mLmin⁻¹ da mesma mistura, de forma a obter conversões próximas à 10%. Todas as amostras foram diluídas em SiC na proporção 1:1, conforme descrito no item 5.2.4.

Tabela C.1: Conversão de CO_2 (X_{CO_2}), Seletividades de metanol, CO e CH_4 ($S_{\text{CH}_3\text{OH}}$, S_{CO} e S_{CH_4} , respectivamente) e balanço de carbono obtidos a partir do *Screening* de catalisadores, realizado nas condições de 270 °C, 50 atm, razão molar $\text{H}_2/\text{CO}_2=3/1$ e 400 mg de amostra

Catalisador	$X_{\text{CO}_2}/\%$	$S_{\text{CH}_3\text{OH}}/\%$	$S_{\text{CO}}/\%$	$S_{\text{CH}_4}/\%$	balanço
In_2O_3	9	35	51	1	87
Pt- In_2O_3 -TI	10	39	47	2	87
Ir- In_2O_3 -TI	9	39	41	3	83
Pd- In_2O_3 -TI	12	40	54	1	95
Ni- In_2O_3 -TI	12	31	61	0	92
Al- In_2O_3 -IS	9	31	59	5	95
0,2Pt-In	14	39	75	3	100
0,2Ni-In	12	30	73	0	100
0,6Pt-In	13	36	67	0	100

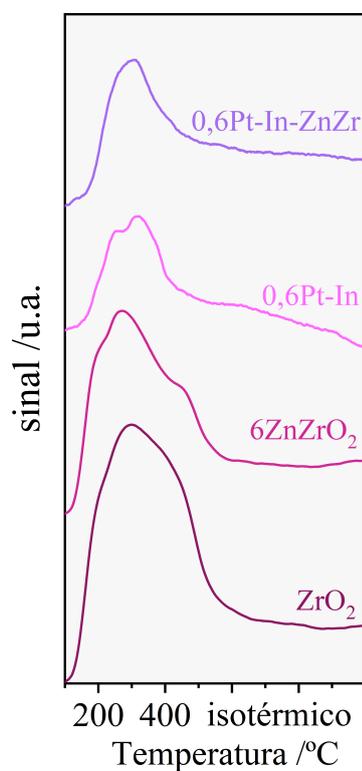


Figura C.1: Perfis obtidos por TPD- NH_3 para os catalisadores: ZrO_2 , 6ZnZrO_2 , $0,6\text{Pt-In}$ e $0,6\text{Pt-In-ZnZr}$

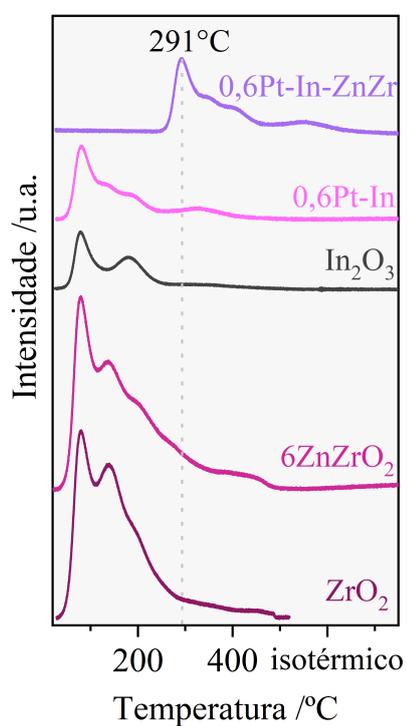


Figura C.2: Perfis obtidos por TPD-CO₂ : In₂O₃, ZrO₂, 6ZnZrO₂, 0,6Pt-In e 0,6Pt-In-ZnZr

D

Anexo- Artigo publicado

Article

Molecular Dynamics Approach to the Physical Mixture of In_2O_3 and ZrO_2 : Defect Formation and Ionic Diffusion

Lorenzo E. Fornasari ¹, Bruna J. da S. Bronsato ¹, Lucia G. Appel ² and Roberto R. de Avillez ^{1,*} 

¹ Departamento de Engenharia Química e de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, PUC-Rio, Rua Marquês de São Vicente, 225, Gávea, Rio de Janeiro 22451-900, Brazil

² Divisão de Catálise e Processos Químicos, Instituto Nacional de Tecnologia, INT, Av. Venezuela 82/518, Rio de Janeiro 21081-312, Brazil

* Correspondence: avillez@puc-rio.br

Abstract: Recent research on the use of physical mixtures In_2O_3 - ZrO_2 has raised interesting questions as to how their combination enhances catalytic activity and selectivity. Specifically, the relationship between oxygen diffusion and defect formation and the epitaxial tension in the mixture should be further investigated. In this study, we aim to clarify some of these relationships through a molecular dynamics approach. Various potentials for the two oxides are compared and selected to describe the physical mixture of In_2O_3 and ZrO_2 . Different configurations of each single crystal and their physical mixture are simulated, and oxygen defect formation and diffusion are measured and compared. Significant oxygen defect formation is found in both crystals. In_2O_3 seems to be stabilized by the mixture, while ZrO_2 is destabilized. Similar results were found for the ZrO_2 doping with In and In_2O_3 doping with Zr. The results explain the high activity and selectivity catalyst activity of the mixture for the production of isobutylene from ethanol.

Keywords: In_2O_3 ; ZrO_2 ; molecular dynamics; oxygen diffusion; epitaxy



Citation: Fornasari, L.E.; Bronsato, B.J.d.S.; Appel, L.G.; de Avillez, R.R. Molecular Dynamics Approach to the Physical Mixture of In_2O_3 and ZrO_2 : Defect Formation and Ionic Diffusion. *Int. J. Mol. Sci.* **2023**, *24*, 2426. <https://doi.org/10.3390/ijms24032426>

Academic Editors: Anderson Gabriel Marques Da Silva, Robert Wojcieszak and Bojan A. Marinković

Received: 29 December 2022

Revised: 23 January 2023

Accepted: 23 January 2023

Published: 26 January 2023



Copyright: © 2023 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

1. Introduction

Indium oxide is a versatile material that arouses interest in several applications, such as optoelectronics [1] and catalysis [2,3]. Recent researches have shown that the interest in this material for catalysis is due partially to the strong capacity of the cubic phase of In_2O_3 to form oxygen vacancies, especially in the presence of monoclinic ZrO_2 [4–7]. The causes of this phenomenon are still not well understood and have been the target of theoretical and experimental studies for its elucidation. These materials seem to form an epitaxial alignment that favor defects' formation, such as oxygen vacancies, providing an interesting catalytic behavior [6,7].

Further, the oxygen dynamics of ZrO_2 and In_2O_3 favor some reactions of industrial interest, like the syntheses of isobutene and acetone from ethanol [5,6] and also methanol and methane from CO_2 [8,9]. These reactions depend on the oxygen lattice mobility, according to the Mars Van Krevelen mechanism [10].

The optimization and development of new In_2O_3 catalysts depend on understanding the phenomenon of point defects formation and mobility. In this sense, computer simulations help predict the behavior and properties of these materials. [11] Some authors have used Density Functional Theory (DFT) to investigate the morphology and stability of different faces of cubic In_2O_3 [12,13]. Walsh et al. [14] found that the stability of In_2O_3 surfaces can be described in the following order: (111) > (110) > (100). In addition, Zhang et al. [13] verified that the face (111) of In_2O_3 presents greater stability under oxidizing conditions, while the face (100) is more stable under oxygen-lean conditions. Through theoretical and experimental study, Ziemba et al. [15] used DFT calculations to simulate experimental Raman results and investigate the oxygen dynamics for cubic In_2O_3 under oxidizing and reducing conditions. From the calculations, they determined that the energy of formation

of an oxygen vacancy in the bulk of an In_2O_3 unit cell was 3.40 eV, consistent with the values found in the literature [1,16]. In this study, the authors found that, under reducing conditions at temperatures above 120 °C, oxygen migrates from the bulk to the surface until it reaches an equilibrium condition, which is more favorable than maintaining oxygen vacancies on the surface of the oxide [15]. Nørskov et al. [17] calculated the energy of formation of oxygen vacancies on the surface (111) of In_2O_3 considering a supported catalyst model represented by In_2O_3 (111) layers on ZrO_2 (111). The thickness of the In_2O_3 layer was varied (from 5 to 2 layers) to simulate different conditions of dispersion of In_2O_3 on the support. They found that reducing the In_2O_3 layer thickness increased the formation energy for oxygen vacancies, suggesting that increasing this oxide dispersion makes defect formation more difficult. For the more dispersed model (2 layers), the vacancy formation energy was 0 eV, while for the 5-layer model, the calculated value was -0.1 eV. The small vacancy formation energies show a relative stabilization of the In_2O_3 lattice in the physical mixture, resulting in a minor defect formation and a higher oxygen diffusion activation energy.

Molecular dynamics also contributed to the understanding and better description of materials but used empirical interatomic potentials to describe the structure of pure cubic In_2O_3 [1] or doped with elements as Sn [18,19]. Such potentials have often been used in molecular dynamics simulations to investigate the formation of defects as vacancies, Frenkel and Schottky [16,19,20], and to assess the stability of different faces of cubic In_2O_3 [14]. Warschkow et al. [18] proposed a Buckingham potential for In_2O_3 , based on studies by Bush et al. [21]. Although this potential could provide adequate values for the structural properties of cubic In_2O_3 , it barely fitted the dielectric parameters. Walsh et al. [1] reported a more accurate potential that simulates both the structural and physical properties of the material. Furthermore, such potential proved adequate for studies of intrinsic defects such as vacancies, Schottky, and Frenkel in this oxide.

Recently, Hou et al. [19] developed a set of paired interatomic potentials, combining Buckingham, Lennard-Jones, Polynomial, Polynomial Harmonic Potentials, and Shell models. This new potential proved accurate to simulate structural and physical properties and understand the properties resulting from the formation of defects in the oxide.

For ZrO_2 , most reported interatomic potentials are more appropriate for cubic or tetragonal phases and may present some deviations when used for simulations involving the monoclinic phase. Schelling et al. [22] developed a Buckingham potential to investigate the phenomenon of transition from cubic and tetragonal phases to cubic yttria-stabilized zirconia (YSZ). Kilo et al. [23] investigated oxygen diffusion in the same material over a finite temperature range, modifying the literature's potentials. Lau & Dunlap [24] used diluted concentrations of Y_2O_3 in ZrO_2 and described a suitable potential for the temperature range of 300–1400 K, using the rigid ion model approximation. Through a different line of study, Duin et al. [25] developed a ReaxFF reactive force field to search into the intergranular diffusion of perovskites like Y-doped BaZrO_3 (BYZ).

Despite these studies, there is not enough literature describing the interaction of In_2O_3 with ZrO_2 based on molecular dynamics. Therefore, some questions are raised: would it be possible to use these potentials to describe the behavior of In_2O_3 and ZrO_2 catalysts? Furthermore, how the presence of ZrO_2 could affect the stability and oxygen mobility of In_2O_3 ?

This work uses molecular dynamics and empirical potentials to evaluate the interaction between In_2O_3 and ZrO_2 oxides in proximity, the defect formation in the In_2O_3 oxide, and the diffusion of ionic species in mixtures of these oxides. The present results are discussed considering the known catalytic properties of the $\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ system and its effectiveness in catalyzing the isobutylene synthesis from ethanol.

2. Methodology

The used interatomic potentials are a sum of a Coulomb term describing electrostatic interactions; and a Buckingham potential, which empirically describes the quantum interactions of the Pauli repulsion and the van der Waals attraction [26].

$$V(r) = A \exp\left(\frac{-r_{ij}}{\rho}\right) - \frac{C}{r_{ij}^6} + \left(\frac{q_i q_j}{r_{ij}}\right) \quad (1)$$

where r_{ij} is the distance between atoms i and j , q_i and q_j are their charges. The parameters A , ρ , and C were empirically derived.

The simulations were performed using the LAMMPS software, version 3 march 2020 [27] with the metal style. The cutoff radius was 10 Å for the Buckingham and 25 Å for the Coulomb interactions [1]. The long-range interactions were calculated using Ewald summations and long-range corrections were not used. The potentials' parameters are presented in Table 1 with their respective references. These potentials presented the best match for oxygen-oxygen interactions and thus were best suited for combination. Further analysis on potential selection is presented in other sections of this work.

Table 1. Buckingham interatomic pair potential parameters for the In_2O_3 and ZrO_2 physical mixture.

	A (eV)	ρ (Å)	C (eV Å ⁶)	Reference
$\text{In}^{+3}-\text{O}^{-2}$	1498.651	0.3405	33.2	[1]
$\text{Zr}^{+4}-\text{O}^{-2}$	1024.600	0.3760	0.0	[23]
$\text{O}^{-2}-\text{O}^{-2}$	22,764.000	0.1490	32.0	[1]

2.1. In_2O_3 Model Verification and Selection

This oxide's crystal structure is described by a unitary cell containing 80 atoms and pertains to the Ia-3 spatial group [1]. The input files with the atomic positions for the rigid ion framework were obtained through a Python code using the Atomic Simulation Environment (ASE) library [28]. A simple Python algorithm produced the input files with the atomic positions for the core-shell framework from the rigid ion files.

Preliminary experiments were conducted on two existing potentials to determine which better describes the crystal. Furthermore, for each potential, a rigid ion and a core-shell case were investigated to check for a significant variation.

These experiments consisted of building a lattice parameter versus energy graph for each potential choice using a $4 \times 4 \times 4$ In_2O_3 supercell. Runs for different lattice parameters were performed in NVT ensembles at room temperature for 4 ps using 0.2 fs time steps. The resultant medium potential energy per atom was registered (Figure S1). After that, a third-degree polynomial equation was fitted to the simulated points to help identify the local minimum which corresponds to the equilibrium lattice parameter. The bulk modulus, B , was extracted from the fitted polynomial through the following equation [29,30]:

$$B = -V \frac{\partial P}{\partial V_T} = \frac{N}{9a_0} \frac{\partial^2 E}{\partial a^2} \quad (2)$$

V is the volume at constant temperature, P is the pressure, N is the number of atoms in the unit cell, a_0 is the equilibrium lattice parameter, a is the lattice parameter, and E is the potential energy described by the fitted third-degree polynomial equation.

For the linear expansion coefficient calculation, an NVT run with 4 ps of equilibration plus 0.2 ps steps of measurement was performed for different temperatures using a time step of 0.2 fs. The lattice parameter for each temperature was obtained and used to build a graph of elongation versus the difference in temperature to determine the linear expansion coefficient (Figure S2).

The results were compared with experimental data and the original calculated values by their authors [1,18]. The adequate potential and case—core-shell or rigid ion—were chosen.

2.2. Defect Energy

The energies of various defects on the In_2O_3 crystal and its lattice energy were calculated and compared with Walsh et al. [1]. The rigid ion and the core-shell models were used, measured, and compared. Two different supercell sizes were considered: $3 \times 3 \times 3$ and $4 \times 4 \times 4$.

For each model and each supercell size, input files were crafted depicting the following cases: crystal with no defects; 8b indium atom vacancy; 24d indium atom vacancy; 48e oxygen atom vacancy; 8a interstitial indium atom; 16c interstitial indium atom; 24d interstitial indium atom; 16c interstitial oxygen atom; 24d interstitial oxygen atom; and 8a interstitial oxygen atom. The letters correspond to the Wyckoff positions [31,32]. Ten different input files with randomly positioned defects were generated for each defect type and interatomic potential. A minimization run was executed for each file, and the total energy average was calculated for each defect type. These values were subtracted from the total energy of the defect-free lattice with the same ion model and supercell size.

For the Frenkel and Schottky defect energies, a calculation using the lower energy vacancies and interstitial atoms energies [1] was performed:

$$E_{\text{Schottky}} = \frac{1}{5} \left(2E \left[V_{\text{In}}''' \right] + 3E \left[V_{\text{O}}'' \right] \right) + E[\text{In}_2\text{O}_3] \quad (3)$$

$$E_{\text{Frenkel}} = \frac{1}{2} \left(E \left[V_{\text{In}}''' \right] + E \left[\text{In}_i''' \right] \right) \quad (4)$$

$$E[\text{In}_2\text{O}_3] = \frac{\text{total potential energy}}{N} \times 5 \quad (5)$$

For the lattice energies, the total potential energy of the In_2O_3 crystal without defects was divided by the number of atoms, then multiplied by 5, the number of atoms in the In_2O_3 formula.

2.3. ZrO_2 Model Selection

Bandura et al. compared different interatomic potentials to describe zirconia cubic, monoclinic and tetragonal phases [33]. Three interatomic potentials using the Buckingham potential were chosen for further analysis to allow compatibility with Walsh's potential for In_2O_3 , especially regarding the O^{-2} - O^{-2} interaction, since the crystals were expected to exchange O^{-2} ions.

These candidate potentials did not have the monoclinic phase as their most stable. Instead presented an artificial rutile-like structure as their most stable phase. Stability tests were performed for these 3 potentials using $4 \times 4 \times 4$ ZrO_2 supercells, and NPT runs for 80 ps with 1fs time steps for stabilization plus 60 ps of measurement. The radial distribution functions of their zirconium atoms present in the stabilized phase were calculated and compared to the RDFs of other ZrO_2 phases: artificial rutile-like, monoclinic and tetragonal. The cubic structure was not considered for it was the least stable phase for all 3 candidate potentials.

To further investigate compatibility between ZrO_2 and In_2O_3 potentials, a graph of potential energy versus distance between oxygen ions was determined and compared.

2.4. Defective In_2O_3 and ZrO_2

For the defective In_2O_3 experiments, 4 types of defects were investigated: Schottky defects, oxygen Frenkel defects, oxygen vacancies, and substitutional defects with Zr atoms occupying In sites. For defective ZrO_2 experiments, Schottky defects, Frenkel defects, oxygen vacancies, and substitutional defects with In atoms occupying Zr sites. For each defect, input files representing different initial conditions were prepared using the ASE library.

A $3 \times 3 \times 3$ supercell was used to investigate defects in In_2O_3 . 13 Schottky defects were created by adding 26 In vacancies and 39 O vacancies to the base supercell. For Frenkel defects, 65 oxygen Frenkel defects were added to the supercell. Sixty-five oxygen atoms were eliminated from the supercell for pure oxygen vacancy defects. So the total number of vacancies was always 65, which is 3% of the total number of atoms in the perfect crystal.

The effect of Zr doping in the In_2O_3 crystal was investigated with two different files containing Zr doped In_2O_3 . One had 78 Zr atoms, and another had 195 Zr atoms, substituted at random 8a In positions, as this is the indium atom site with the lowest vacancy formation energy. Vacancies for indium atoms were generated to equilibrate the crystals' charge. Thus, the files with 78 Zr atoms contained the same number of In vacancies of the Schottky defect file, 26; and the files with 195 Zr atoms contained the same number of total vacancies of the Schottky defect file 65.

Similar files were generated to investigate defects on ZrO_2 using a $5 \times 5 \times 5$ base supercell. So to create 15 Schottky defects, 15 Zr vacancies and 30 O vacancies were created in the base supercell. For Frenkel defects, 45 oxygen Frenkel defects were added to the supercell. For pure oxygen vacancies, 45 oxygen atoms were taken from the supercell. So for each defect type, the total number of vacancies was 45, that is, 3% of the total number of atoms in the perfect crystal.

The effect of In doping in the ZrO_2 crystal was investigated with two different files containing In using the $5 \times 5 \times 5$ base supercell. One had 60 In atoms, and another had 90 In atoms, substituted at random Zr positions, as this crystal only possesses one type of site for Zr atoms. Vacancies for oxygen atoms were generated to equilibrate the crystals' charge. Thus, the files with 60 In atoms contained the same number of oxygen vacancies of the Schottky defect file, 30; and the files with 90 In atoms contained the same number of total vacancies of the Schottky defect file, 45.

The defective crystals were built using the rigid model allowing an easier integration between different potentials. They were subject to a cg style hydrostatic pressure minimization at zero pressure, followed by a 50 ps equilibration hydrostatic NPT run at 1.01325 bar and a 1000 ps hydrostatic pressure NPT measuring run at various temperatures and 1.01325 bar. The simulation time and the time step of 1 fs were chosen to be similar to values used to simulate oxygen diffusion in Kilo et al. [23]. The temperatures were 850, 900, 950, and 1000 °C. The O^{-2} - O^{-2} potential used for the doping simulations was that of the host crystal instead of Walsh's potential for all O^{-2} - O^{-2} interactions employed in the description of the physical mixtures. The mean square displacement of each atom type was computed during these experiments.

2.5. In_2O_3 - ZrO_2 Physical Mixture

Input files describing physical mixtures arrangements of layers of In_2O_3 and ZrO_2 were crafted using the ASE library to generate slabs of each crystal in different planes and then processing these slabs with Python scripts to appropriately position the ZrO_2 slabs on top of a larger In_2O_3 slab. As the ASE code outputted diamond-shaped slabs, this shape was conserved for the input data files. The used slabs were $3 \times 3 \times 3$ $\text{In}_2\text{O}_3(111)$, $5 \times 5 \times 4$ $\text{ZrO}_2(111)$, $3 \times 7 \times 5$ $\text{ZrO}_2(102)$, and $3 \times 6 \times 6$ $\text{ZrO}_2(211)$. The $3 \times 3 \times 3$ $\text{In}_2\text{O}_3(111)$ slab dimensions were taken as a starting point to accommodate the ZrO_2 chosen surface, and the ZrO_2 slabs dimensions for the three different planes were chosen to cover most of the $\text{In}_2\text{O}_3(111)$ slab surface; their length and width not being larger than the $\text{In}_2\text{O}_3(111)$ slab surface; and the similarity in area and number of atoms between them. This last item is important because it allows a reasonable comparison between the different studied interfaces. The dimensions and number of atoms of the ZrO_2 slabs are as follows: $5 \times 5 \times 4$ $\text{ZrO}_2(111)$ —1,180,372 Å² and 1200 atoms; $3 \times 7 \times 5$ $\text{ZrO}_2(102)$ —1266,318 Å² and 1260 atoms; $3 \times 6 \times 6$ $\text{ZrO}_2(211)$ —1210,655 Å² and 1296 atoms. Figure 1a,b shows an example of the initial file used to simulate the physical mixture system with an In_2O_3 base. It is important to note that the generated input files have the In_2O_3 crystal touching the lateral edges of the periodic box, while this does not happen for the ZrO_2 crystal present in

these files. As this study uses periodic boundaries, which mirror the crystal structure in all directions, this leads to the formation of a continuous layer of the base crystal, leading to it experiencing a higher stabilization. Figure 1c shows the same system with the periodic structure replicated to show the formation of a continuous layer for the base oxide.

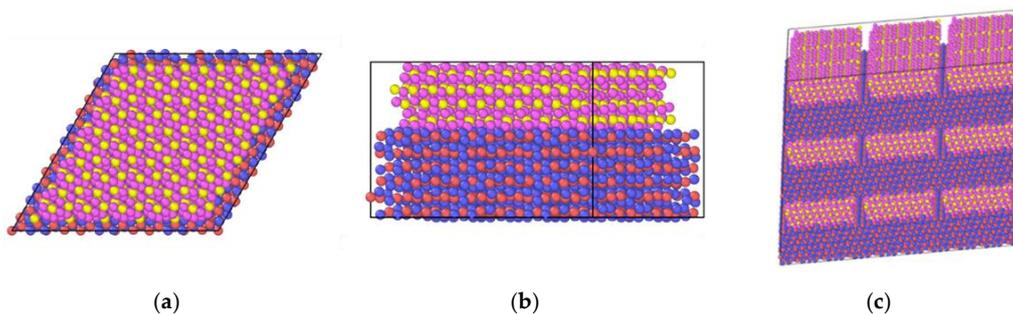


Figure 1. $\text{ZrO}_2(111)$ over $\text{In}_2\text{O}_3(111)$: (a) top view, (b) front view, (c) $\text{ZrO}_2(111)$ over $\text{In}_2\text{O}_3(111)$ with periodic structure replicated three times in each direction. Red is reserved for the In cations, with blue for oxygen in In_2O_3 structure; pink is oxygen, with yellow for Zr cation in ZrO_2 slab.

For each $\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ combination, a twin file containing approximately 3% vacancies due to Schottky defects in each crystal was also crafted.

This file was manipulated into a rectangular box to fit LAMMPS limitations on simulation box angle and could not accept the box angle of the ZrO_2 base used.

For comparison's sake, a $6 \times 6 \times 5$ $\text{ZrO}_2(111)$ slab was crafted as the base with its laterals touching the periodic boundary, and the $3 \times 3 \times 2$ $\text{In}_2\text{O}_3(111)$ slab placed on its top. If there are no significant differences between this slab's arrangement and the previous, then the periodic boundary effect to stabilize the base crystal is insignificant. This setup file was manipulated into a rectangular box to fit LAMMPS limitations on simulation box angle and could not accept the box angle of the ZrO_2 base used.

All files described were built using the rigid ion model. They were subject to a cg style triclinic minimization at 1.01325 bar, followed by a 50 ps equilibration triclinic NPT run at 1.01325 bar and a 1000 ps measuring triclinic NPT run at 850, 900, 950, 1000, and 1050 °C, and 1.01325 bar. The simulation time and the time step of 1 fs were chosen to be similar to values used to simulate oxygen diffusion in Kilo et al. [25]. During these experiments, the following information was acquired: the potential energy of each atom; the mean square displacement of each atom type, distinguishing the ZrO_2 and In_2O_3 oxygen atoms; and the radial distribution function of each atom type.

2.6. In_2O_3 - ZrO_2 Interface

Lewis [34] estimated the changes in cation coordination number on the repulsive term of the pair potential. They showed that the ionic radii for the tetrahedral site are about 0.94 the ionic radii for the octahedral site. This difference results in a reduction of 14% of the parameter A in Equation (1). The In_2O_3 and ZrO_2 structures used in the present calculation have the same coordination number, so the same $\text{Zr}^{+4}\text{-O}^{-2}$ and $\text{In}^{+3}\text{-O}^{-2}$ pair potentials may be used inside the In_2O_3 and ZrO_2 structures. Concerning the metallic ions at the interface region, one expects that the coordination number stays mostly the same since the oxygen ions must keep the electric neutrality of the crystal. Therefore, the same $\text{Zr}^{+4}\text{-O}^{-2}$ and $\text{In}^{+3}\text{-O}^{-2}$ pair potentials were used for both crystals and the interface. Following Lewis [34], the $\text{O}^{-2}\text{-O}^{-2}$ interaction is the same throughout the mixture, and the cation-cation interaction is purely Coulombic.

Before the mixture simulations, the chosen In_2O_3 and ZrO_2 interfaces were placed at a short distance from each other, and the system was allowed to relax in all directions at 1.01325 bar (1 atm) and the desired temperature with a maximum volume change of 0.001

in any one direction at each interaction. After the equilibration, the timestep was reset, and an initial equilibration was run for 50,000 steps before the final simulation was run for 1,000,000 steps.

2.7. $\text{In}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ Physical Mixture— ZrO_2 Monolayer

ZrO_2 was also simulated as a monolayer over the In_2O_3 crystal. Three different surface planes over an In_2O_3 crystal were crafted. The In_2O_3 dimensions were the same as before but the ZrO_2 height corresponded to a unit cell perpendicular to the chosen plane. The number of atoms for each monolayer is $\text{ZrO}_2(111)$ —300 atoms; $\text{ZrO}_2(102)$ —252 atoms; and $\text{ZrO}_2(211)$ —324 atoms.

For each $\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2(\text{monolayer})$ combination, a twin file containing approximately 3% vacancies due to Schottky defects in each crystal was also crafted. Figure 2 shows an example of the $\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2(\text{monolayer})$ combination.

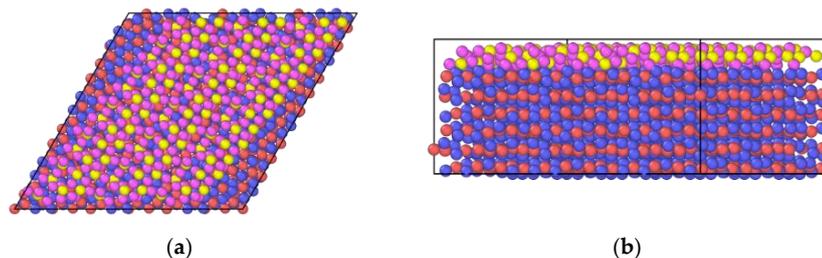


Figure 2. $\text{ZrO}_2(211)$ monolayer over $\text{In}_2\text{O}_3(111)$: (a) top view, (b) front view.

All of the files were built using the rigid ion model. The files for the monolayers were subjected to the same simulation script used on the bulk physical mixtures.

2.8. MSD and Diffusion

The diffusion coefficient was computed from the atomic mean square displacement (MSD) determined every 100 timesteps for each group of atoms. The MSD shows a transient region that was not considered, and the stationary region was fitted with a linear function. The slope was used to calculate the diffusivity as a function of temperature, according to the following equations [35]:

$$MSD = r_i^2(t) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (r_i(t) - r_i(0))^2 = 6Dt(t \rightarrow \infty) \quad (6)$$

where $r_i(t)$ is the position of the atom i at the time t , D is the diffusion coefficient, t is the time.

The diffusivity, D , and the activation energy, E_A , were obtained according to the following equations:

$$D = D_0 \exp\left(\frac{-E_A}{RT}\right) \quad (7)$$

$$\ln(D) = \ln(D_0) - \frac{E_A}{RT} \quad (8)$$

Due to the relatively small equilibration run and low temperatures studied, many MSD curves only stabilized to a linear-like shape at some later point during the measurement run. Thus, the function for determining diffusivity was only fitted during this interval. For all other MSD curves that presented a linear shape from the beginning of the measurement run, the diffusivity function was fitted from steps 200 thousand to 1 million.

2.9. Defect Formation

The total number of interstitial oxygen atoms was also studied in the simulation runs of defective In_2O_3 , defective ZrO_2 , and all physical mixtures at the lowest measured temperature, 850 °C. Because many studied cases already contained vacancies from the beginning of the simulation, only oxygen interstitials were measured to determine the oxygen vacancy formation through Frenkel defects in each system in a comparable manner. The time series and time averaging functions of the visualization software OVITO [36] were used to average the number of interstitial atoms over the total number of state ‘snapshots’ (LAMMPS dumps) taken after the stabilization of the system. The average interstitial count was divided by the total number of oxygen sites in the perfect crystal of the corresponding In_2O_3 or ZrO_2 slab to normalize the different crystal sizes.

As with the MSD function fitting, the average of interstitial oxygen atoms was taken from step 200 thousand to one million as a rule of thumb. For systems in which MSD stabilized only later in the measurement run, this average was taken in the same interval used for the diffusivity function fitting.

2.10. Radial Distribution Function (RDF)

In some simulation runs where the coordination of atoms was measured, radial distribution function (RDF) measures were computed for that atom group through a LAMMPS compute every 200 timesteps. These measurements were then outputted every 20 thousand steps and analyzed through a Python script, producing graphs of RDF vs distance from the atom. The first undulation represents the first coordination shell of the atom, the first neighbors. The area under this first coordination shell is the atom’s coordination number. The coordination number of the first coordination shell was taken directly from the LAMMPS compute.

3. Results and Discussion

3.1. In_2O_3 Model Verification and Selection

The rigid ion model with Walsh’s potential provided the best description for the lattice parameter and the linear expansion coefficient experimental values, as evidenced in Table 2. So it was chosen for the present calculations. Lau & Dunlap [24] had already argued in their work that this approach is appropriate in MD simulations when no electric field is applied to the solid. The choice of the rigid ion model simplifies the integration between different Buckingham potentials. Table 3 shows all considered potential parameters for each crystal.

Table 2. Comparison of the different In_2O_3 interatomic potentials and experimental data.

Properties	Experiment	Reference [1]	Walsh’s Potential		Reference	Warschkow’s Potential	
			Core-Shell Model Results	Rigid Ion Model Results		Core-Shell Model Results	Rigid Ion Model Results
Lattice parameter (Å)	[37] 10.117	10.1210	10.0502	10.1188	10.1200	10.4186	10.1182
Bulk Modulus (GPa)	[38] 194.24	193.7700	204.9747	196.8721	222.7900	179.8271	226.5402
Linear expansion coefficient, α (°C ⁻¹)	[39] 6.15×10^{-6} [40] 7.5×10^{-6}	NA	5.25×10^{-6}	6.14×10^{-6}	NA	1.25×10^{-5}	7.22×10^{-6}

Table 3. Interatomic potentials used for the present calculations.

	A (eV)	ρ (Å)	C (eV Å ⁶)	Reference
In ₂ O ₃ crystal				
In ⁺³ —O ⁻²	1498.651	0.340500	33.2000	[1]
O ⁻² —O ⁻²	22,764.000	0.149000	32.0000	[1]
In ⁺³ —O ⁻²	2719.770	0.291700	0.0000	[18]
O ⁻² —O ⁻²	25.410	0.693700	32.3200	[18]
ZrO ₂ crystal				
Zr ⁺⁴ —O ⁻²	1024.600	0.376000	0.0000	[23]
O ⁻² —O ⁻²	22,764.000	0.149000	27.8900	[23]
Zr ⁺⁴ —O ⁻²	1292.850	0.358388	19.3646	[24]
O ⁻² —O ⁻²	13,098.900	0.219670	49.2998	[24]
Zr ⁺⁴ —O ⁻²	1502.110	0.3450	5.1000	[22]
O ⁻² —O ⁻²	9547.960	0.2240	32.0000	[22]

3.2. In₂O₃ Defect Energy

Table 4 shows that for both the $3 \times 3 \times 3$ and the $4 \times 4 \times 4$ supercell, the rigid ion model was overall more accurate when compared to the data presented by Walsh. The small differences between our simulations and Walsh's results indicate that the supercell method used by us and the Mott-Littleton approach used by Walsh are comparable, which further validates the proposed rigid ion model.

Table 4. In₂O₃ defect energies in eV.

Defect Type	3 × 3 × 3 Supercell					4 × 4 × 4 Supercell			
	Reference	Core-Shell Model		Rigid Ion Model		Core-Shell Model		Rigid Ion Model	
	Walsh et al., 2009 [1]	Simulated Values	Difference from Reference	Simulated Values	Difference from Reference	Simulated Values	Difference from Reference	Simulated Values	Difference from Reference
Lattice energy	−140.60	−141.40	0.6%	−140.57	0.0%	−141.40	0.6%	−140.57	0.0%
In vacancy (8b)	49.92	49.82	0.2%	50.08	0.3%	50.21	0.6%	50.31	0.8%
In vacancy (24d)	50.05	50.42	0.7%	50.99	1.9%	50.72	1.3%	51.22	2.3%
O vacancy	20.99	21.71	3.4%	21.13	0.7%	21.89	4.3%	21.23	1.1%
In interstitial (8a)	−33.57	−34.71	3.4%	−33.99	1.3%	−34.38	2.4%	−33.76	0.6%
In interstitial (16c)	−36.21	−35.75	1.3%	−35.48	2.0%	−35.41	2.2%	−35.27	2.6%
In interstitial (24d)	−34.89	−34.09	2.3%	−33.41	4.2%	−33.74	3.3%	−33.08	5.2%
O interstitial (8a)	−13.29	−14.20	6.8%	−13.13	1.2%	−14.03	5.6%	−13.03	2.0%
O interstitial (16c)	−14.61	−15.43	5.6%	−14.54	0.5%	−15.25	4.4%	−14.44	1.2%
O interstitial (24d)	−12.08	−13.03	7.9%	−11.70	3.1%	−12.84	6.3%	−11.60	4.0%
cation Frenkel pair	6.85	7.04	2.8%	7.40	8.0%	7.40	8.0%	6.48	5.4%
anion Frenkel pair	3.19	3.14	1.6%	3.30	3.4%	3.32	4.1%	3.43	7.5%
Schottky defect.	4.44	4.67	5.2%	4.58	3.2%	4.94	11.3%	4.71	6.1%
Differences mean			3.2%		2.3%		4.2%		3.0%

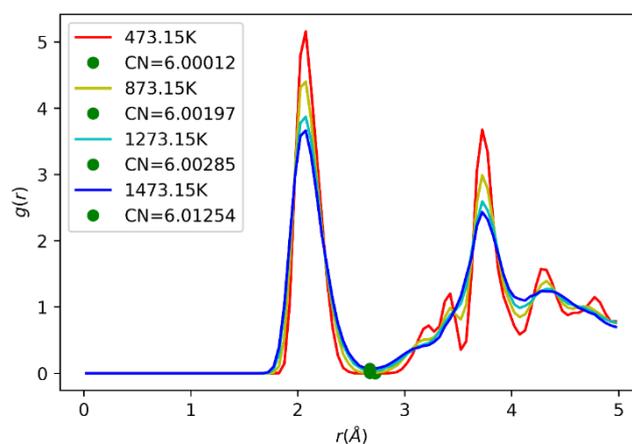
3.3. ZrO₂ Model Selection

The results presented in the literature for the various ZrO₂ potentials [33] were organized to represent only those potentials capable of accurately modeling the ZrO₂ crystal through the rigid-ion model. Table 5 compares candidate potentials for describing the ZrO₂ crystal. The properties evaluated are the lattice parameters a, b, and c; the unit cell angle β ; and the bulk modulus. This analysis concluded that the best three candidate potentials were Schelling's, Lau's, and Kilo's.

Table 5. Comparison of the different ZrO₂ interatomic potentials and experimental data.

Properties	Experimental Values for monoclinic ZrO ₂	Schelling		Kilo		Lewis-Catlow		Lau-Dunlap	
		Simulated Values	Difference from Experiment						
a (Å)	5.149	5.234	1.7%	5.291	2.8%	4.954	3.8%	5.201	1.0%
b (Å)	5.208	4.904	5.8%	4.973	4.5%	4.954	4.9%	4.871	6.5%
c (Å)	5.316	5.574	4.9%	5.624	5.8%	4.954	6.8%	5.564	4.7%
β (°)	99.23	90.00	9.3%	89.99	9.3%	90.00	9.3%	90.00	9.3%
Bulk modulus (Gpa)	201	235	16.9%	196	2.5%	327	62.7%	236	17.4%
Mean difference			7.7%		5.0%		17.5%		7.8%

It was found that indeed none of them presents the monoclinic phase under the proposed simulated conditions. In the temperature range 473.15 K to 1273.15 K, both Lau's and Kilo's potential presented a zirconium coordination number of 6, as shown in Figure 3, while Schelling's coordination number for zirconium was 8. Thus, it can be concluded that Lau's and Kilo's potentials developed an orthorhombic, rutile-like cell structure, while Schelling's potential presented a tetragonal structure. Kilo's potential was chosen to describe the ZrO₂ compound. It results in an orthorhombic structure with a small deviation from the true monoclinic structure (less than 10 degrees in beta) and has an O⁻²-O⁻² potential that resembles Walsh's potential used to describe the In₂O₃ crystal, as shown in Figure 4. The similarity of the O⁻²-O⁻² potentials suggests the use of only one potential description for both In₂O₃ and ZrO₂ phases. When comparing the potential energy for oxygen ions interaction for the three best ZrO₂ potentials and the two In₂O₃ potentials, it is clear that the potentials of Walsh and Kilo show great compatibility. So, Walsh's potential was chosen to describe anionic interactions in the physical mixtures, as noted in Table 1.

**Figure 3.** Zirconium radial distribution function as modeled by Kilo's potential.

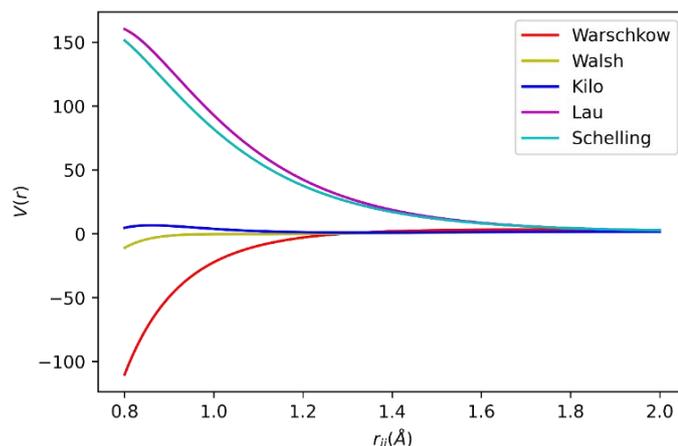


Figure 4. Oxygen-oxygen ion potential by analyzed models.

3.4. Defective In_2O_3 and ZrO_2

Table 6 shows the activation energy for oxygen diffusion considering different defects in both crystals. First, oxygen exhibits higher diffusion activation energy in ZrO_2 for all intrinsic defects, probably due to the smaller interstitial size in this crystal. It is also observed that the diffusion activation energy increases following the same sequence of intrinsic defects for both the zirconia and indium oxide. Schottky has the lowest energy, followed by Frenkel and oxygen vacancies. To understand this phenomenon, OVITO was used. It was found that oxygen vacancies tended to distribute themselves symmetrically due to their effective repelling charges, which seem to stabilize the lattice and prevent diffusion to an extent. For Frenkel defects, it was observed that interstitial atoms tended to recombine with vacancies during the equilibration run. This way, by the time the measurement was done, there were significantly fewer Frenkel defects, and the crystal was almost perfect, thus making diffusion more difficult.

Table 6. Oxygen diffusion activation energy (eV) in defective crystals. * Indicates that not all temperatures were used due to negative diffusivity being calculated in one of them.

Defects	Pseudo-Monoclinic ZrO_2	Cubic In_2O_3
3% Schottky	1.0466	0.3626
Frenkel	1.5041 *	0.4065
Oxygen vacancies	2.4801	0.5114
12% substitutional In	0.3093	
18% substitutional In	0.4974	
9% substitutional Zr		1.3753
22% substitutional Zr		1.2548

Doped ZrO_2 exhibits the lowest diffusion activation energy for the substitutional defects, while doped In_2O_3 oxygen exhibits the highest, which may be attributed to the type of defect sites generated by the doping and their effective charges. In doped ZrO_2 generates oxygen vacancies and substitutional indium sites. Oxygen vacancies are more susceptible to aid in diffusion than cationic vacancies due to their effective positive charge and their matching size with the oxygen atom. Also, the effective negative charge of the substitutional indium atoms repels oxygen, avoiding trapping the anions in this way. Figure 5 shows the path of some interstitial oxygen atoms compared with the substitutional indium

atoms position, showing that these cations tend to be avoided by diffusing anions. These phenomena help lower the diffusion activation energy for oxygen in zirconia. However, Zr doped In_2O_3 creates indium vacancies and substitutional zirconium sites, making oxygen diffusion more energetically costly. The created indium vacancies are larger than oxygen atoms and have an effective charge of -3 , making them repel oxygen atoms, thus not favoring their diffusion. Further, substitutional zirconium atoms have an effective charge of $+1$, attracting and trapping oxygen atoms in their vicinity, and slowing their diffusion. Figure 6 shows the trapping effect of Zr substitutional atoms on oxygen diffusion.

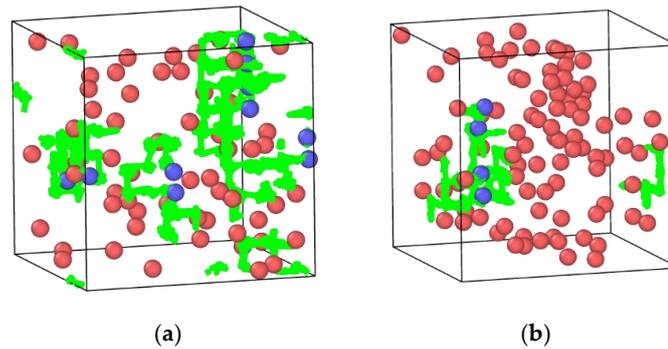
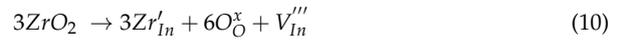


Figure 5. Substitutional indium atoms in red, interstitial oxygen atoms in the last data dump of the simulation in blue, and the diffusion paths of those oxygen atoms in green. (a) 60 substitutional In (b) 90 substitutional In.

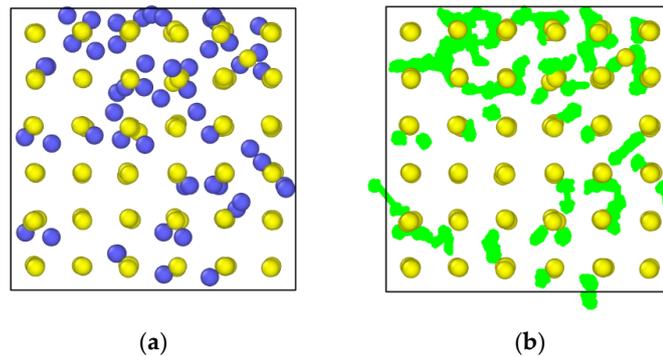


Figure 6. In_2O_3 doped with 22% percent zirconium. (a) Substitutional zirconium atoms in yellow, interstitial oxygen atoms in the last data dump of the simulation in blue, (b) the diffusion paths of those oxygen atoms in green.

The data for oxygen defect formation in Table 7 does not show many interesting patterns. The ZrO_2 crystal showed higher overall defect formation. Also, as mentioned before, the recombination of interstitials and vacancies during the equilibration step reduces the number of Frenkel defects by the time of the measurement run. No obvious correlation between diffusion activation energy and defect formation was identified.

Table 7. Anion Frenkel defects formation percentage at 850 °C in defective crystals.

Defects	Pseudo-Monoclinic ZrO ₂	Cubic In ₂ O ₃
3% Schottky	0.87%	0.00%
Frenkel	0.42%	0.51%
Oxygen vacancies	1.19%	0.00%
12% substitutional In	0.54%	
18% substitutional In	0.45%	
9% substitutional Zr		0.67%
22% substitutional Zr		1.90%

3.5. In₂O₃-ZrO₂ Physical Mixture

Table 8 shows the oxygen diffusion activation energy with positive values for all attempted combinations. The mean square displacement of cations was very low, and for this reason, their diffusion activation energies were not calculated (Figure S3). It should also be noted that some calculations have near-zero or even negative oxygen diffusion activation energies due to the very low diffusivity (Figures S4 and S5). It is believed that the computation time was too short or the temperature too low.

Table 8. Oxygen diffusion activation energy (eV) in physical mixtures.

Physical Mixture	In ₂ O ₃ Oxygen		ZrO ₂ Oxygen	
	No Defects	3% Schottky	No Defects	3% Schottky
Pseudo-monoclinic ZrO ₂ (111) over cubic In ₂ O ₃ (111)	2.0224	0.4331	0.5101	0.8796
Pseudo-monoclinic ZrO ₂ (102) over cubic In ₂ O ₃ (111)	0.9851	0.4600	0.6161	0.7661
ZrO ₂ (211) monolayer over cubic In ₂ O ₃ (111)	1.0464	0.9555	0.7971	0.6970
Cubic In ₂ O ₃ (111) over pseudo-monoclinic ZrO ₂ (111)	0.4262	0.8195	0.8433	0.8307

Table 8 presents interesting trends. In all physical mixtures, the activation energy for oxygen diffusion in no-defects indium oxide was greater than the value observed for the 3% Schottky non-mixture In₂O₃ crystal (Table 6). The physical mixture shows the same qualitative effect on oxygen diffusion activation energy as the doping of these oxides with one another—ZrO₂ elevates oxygen activation energy in In₂O₃, and In₂O₃ lowers the oxygen activation energy in ZrO₂. The activation energy for oxygen diffusion in no-defect zirconia in the physical mixture was lower than for all intrinsic defects in non-mixture ZrO₂. However, the lowest energy for all ZrO₂ oxygens was still found for the case of substitutional indium defects in a non-mixture ZrO₂ crystal, which points to an important result.

The mechanical, physical mixtures with the associate epitaxial piling of the ZrO₂ and In₂O₃ nanocrystals affect oxygen diffusion equivalent to a doping process. It results from either small doping at the two materials interface or, most probably, the lattice tensions caused by the epitaxy between the two crystals. Yamamoto et al. [41] observed from DFT calculations that compressive stress caused a reduction in the oxygen diffusion coefficient in monoclinic and tetragonal ZrO₂. These lattice tensions are illustrated in Figures 7 and 8, which show how the interaction between crystals creates patterns of potential energies. For the In₂O₃ crystal, it seems these tensions stabilize oxygen atoms, inhibiting their diffusion even more than doping with zirconium, which agrees with the calculations from

Nørskov et al. [17], that showed that oxygen vacancy formation energy is elevated in In_2O_3 by its contact with ZrO_2 . For ZrO_2 , the effect seems to be destabilization of the atom, although doping with indium still stimulates diffusion more significantly.

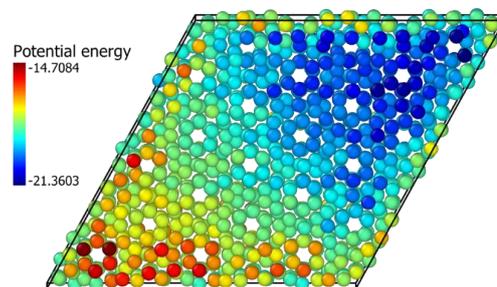


Figure 7. $\text{ZrO}_2(111)$ over $\text{In}_2\text{O}_3(111)$ physical mixture. In_2O_3 oxygen atoms potential energy at the interface (eV).

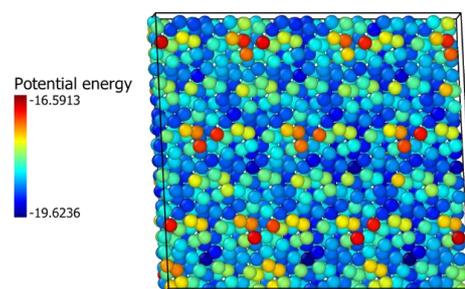


Figure 8. $\text{In}_2\text{O}_3(111)$ over $\text{ZrO}_2(111)$ physical mixture. ZrO_2 oxygen atoms potential energy at the interface (eV).

For the ZrO_2 oxygens present in bulk ZrO_2 over In_2O_3 and for In_2O_3 oxygens present in In_2O_3 over ZrO_2 , another interesting pattern is the lower diffusion activation energy of the setups without intrinsic defects in comparison to those with them. This behavior also points to the great influence of lattice tensions on oxygen diffusion in the studied physical mixtures. It is argued that for crystals with intrinsic defects, there is more room for lattice tensions to be dissipated through lattice distortion, while in perfect crystals there is not an easy outlet for this accumulated energy apart from atoms jumping lattice sites.

Lastly, activation energies for ZrO_2 oxygens diffusion varied little between physical mixtures, presenting values between 0.51 and 0.88 eV, which is likely due to the stronger attraction oxygen atoms have towards zirconium atoms.

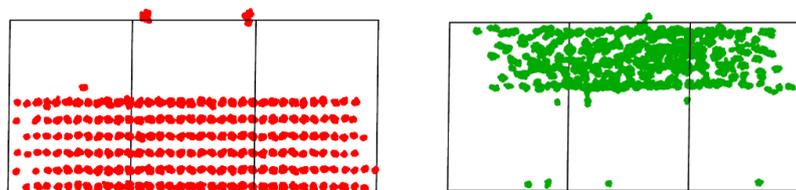
The results for defect formation in physical mixtures in Table 9 do not show any obvious correlation between defect formation and diffusion activation energy. Nevertheless, some general statements can be made about them. For all cases, physical mixtures had higher defect formation than their respective crystals with Schottky defects. So the mixture promotes defect formation in both crystals. These results strengthen earlier rationalizations in catalysis, which linked the physical mixture's catalytic activity to increased oxygen vacancies in the In_2O_3 lattice [5–7,9,17]. Beyond that, physical mixtures with Schottky defects exhibited higher Frenkel defect formation percentages when compared to their non-defective counterpart. For In_2O_3 as the substrate, a monolayer of ZrO_2 increases defects formation in both crystals, although this effect is more pronounced in the crystal which forms the monolayer.

Table 9. Anion Frenkel defects formation percentage at 850 °C in physical mixtures.

Physical Mixture	In ₂ O ₃ Oxygen		ZrO ₂ Oxygen	
	No Defects	3% Schottky	No Defects	3% Schottky
Pseudo-monoclinic ZrO ₂ (111) over cubic In ₂ O ₃ (111)	1.02%	1.61%	11.55%	13.17%
Pseudo-monoclinic ZrO ₂ (102) over cubic In ₂ O ₃ (111)	1.49%	2.08%	12.27%	14.87%
ZrO ₂ (211) monolayer over cubic In ₂ O ₃ (111)	1.86%	2.46%	20.72%	22.73%
Cubic In ₂ O ₃ (111) over pseudo-monoclinic ZrO ₂ (111)	5.89%	7.52%	3.19%	4.12%

Moreover, the ZrO₂ crystal tended to form more Frenkel defects, just as in the defective crystal cases, except when it was the base crystal with edges touching the periodic boundary. It suggests that whether or not a crystal's edges touch the periodic boundary does have significant implications for the systems studied. It should also be noted that defect formation was disproportionately higher in ZrO₂ in the cases where it was not the substrate crystal compared to In₂O₃ when it was not the substrate crystal. So, even if the stabilization effect of the periodic boundary is important, the interaction between ZrO₂ and In₂O₃ plays a major role in promoting or limiting defect formation. More specifically, the interaction promotes more oxygen vacancies for the ZrO₂ lattice more than for the In₂O₃. These results are in contrast to experimental evidence [5,7]. Nonetheless, the studies that yielded this experimental evidence used a much smaller weight ratio of indium to zirconium oxide when preparing their catalysts than the weight ratio of the simulated physical mixtures.

Although the diffusion of cations was not high enough to allow calculation of its activation energies, it was high enough to be detected by a simple visual inspection in OVITO, as shown in Figure 9. So Zr atoms in In₂O₃ have been found to stabilize it, thus limiting excessive vacancy formation on its surface [13]. Furthermore, the diffused cations would form a very diluted solution in the other crystal, with a concentration of approximately one in thousands in the receiving crystal, but this could have important implications for catalysis. Catalysts of ZrO₂ doped by Zn in similar concentrations have already been found effective in catalyzing isobutylene synthesis from ethanol [42].

**Figure 9.** Indium (red) and zirconium (green) diffusion paths in defective ZrO₂(102) over In₂O₃(111) physical mixture.

Though they do not constitute conclusive evidence, these observations about the zirconia crystal all point in the direction that it may have a more important role in the catalysis of ethanol to isobutylene than previously proposed when in a physical mixture with In₂O₃. Sun et al. [43] demonstrated in their theoretical DFT and experimental studies that the presence of ZrO₂ played a key role in stabilizing the surface oxygen atoms of In₂O₃ in In₂O₃/ZrO₂-based catalysts in the hydrogenation of CO₂ to methanol. Our study provides complementary results, that ZrO₂ may likewise play an important role in the

reaction to obtain isobutene. Increased oxygen diffusivity and defect formation within the crystal are good indicators of its higher ability to contribute to the acetone generation via Mars Van Krevelen mechanism one important intermediate of the isobutene synthesis [10]. Besides that, the diffusion of indium atoms to the ZrO_2 lattice is significant as the use of doped ZrO_2 with another low valence dopant [42,44,45], Zn, has already been proved effective for the isobutylene synthesis from ethanol by acting on the rate-limiting step of the generation of acetone, intermediate of this olefin synthesis, from ethanol) [44,45]. Thus a complete understanding of this cascade reaction could involve both In_2O_3 and ZrO_2 acting on different steps along its way. Nonetheless, the ZrO_2 - In_2O_3 system seems to follow the moderation principle suggested by McFarland [46] which states that the oxygen must not be easily removed from the catalyst surface since it would be difficult to have it back and close the Mars Van Krevelen mechanism.

4. Conclusions

The results regarding oxygen diffusion pointed out a distinct pattern whereby the physical mixture of one oxide on another had the same qualitative effect as their doping—the activation energy for oxygen diffusion was lowered in ZrO_2 and became higher in In_2O_3 . This behavior is most likely due to the lattice tensions generated by the epitaxy between the crystals.

Further, the modified physical mixture promotes oxygen Frenkel defect formation in both crystals at higher concentrations in the case of the ZrO_2 crystal, which confirms the observations from past studies that oxygen vacancies formation is promoted in In_2O_3 by the presence of ZrO_2 .

The present calculations also indicate the presence of very small cation diffusion between both crystals in the physical mixture, which will change the defect concentration in the indium and zirconium oxides.

For the In_2O_3 crystal in the physical mixture, the present results matched well the vacancy formation, oxygen stabilization, and higher diffusion activation energy. In contrast, for the ZrO_2 crystal in the modified physical mixture, higher overall oxygen vacancy formation, the lower activation energy for oxygen diffusion, and the diffusion of indium cations into its structure all pointed to a role not previously considered in the literature for this catalytic system. Furthermore, the changes observed for ZrO_2 in our computational analyzes contrasted with some experimental data obtained previously. Indeed, published previous investigations show higher concentrations of ZrO_2 than those of this work. Considering that the techniques usually employed in catalyst characterization do not show lateral resolution, it was not possible to observe these ZrO_2 changes.

Thus, the physical mixture's role as a catalyst is due to the role of two modified materials and the interactions resulting from the interdiffusion of In_2O_3 and ZrO_2 crystals.

Supplementary Materials: The following supporting information can be downloaded at: <https://www.mdpi.com/article/10.3390/ijms24032426/s1>, Figure S1: – average potential energy per atom vs lattice parameter graph for In_2O_3 described by Walsh's rigid ion model; Figure S2: elongation vs difference in temperature for In_2O_3 described by Walsh's rigid ion model; Figure S3: MSD over time for indium atoms in the $ZrO_2(111)$ over $In_2O_3(111)$ physical mixture with no initial defects; Figure S4: MSD over time for In_2O_3 oxygen atoms in the $ZrO_2(211)$ over $In_2O_3(111)$ physical mixture with no initial defects; Figure S5: $\ln(D)$ over T^{-1} for In_2O_3 oxygen atoms in the $ZrO_2(211)$ over $In_2O_3(111)$ physical mixture with no initial defects.

Author Contributions: L.E.F.: methodology, investigation, validation, formal analysis, writing—original; B.J.d.S.B.: methodology, investigation, validation, formal analysis, visualization, writing—review & editing; L.G.A.: conceptualization, writing—review & editing; R.R.d.A.: conceptualization, supervision, funding acquisition, methodology, writing—review & editing. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

Funding: This study was financed in part by the Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior—Brasil, (CAPES)—Finance Code 001, and Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico—CNPq, Brazil, CNPq 315081/2021-0 e 304015/2019-9.

Institutional Review Board Statement: Not applicable.

Informed Consent Statement: Not applicable.

Data Availability Statement: The LAMMPS and PYTHON codes are available upon request.

Conflicts of Interest: The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

References

1. Walsh, A.; Catlow, C.R.A.; Sokol, A.A.; Woodley, S.M. Physical Properties, Intrinsic Defects, and Phase Stability of Indium Sesquioxide. *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 4962–4969. [[CrossRef](#)]
2. Wang, J.; Zhang, G.; Zhu, J.; Zhang, X.; Ding, F.; Zhang, A.; Guo, X.; Song, C. CO₂ Hydrogenation to Methanol over In₂O₃-Based Catalysts: From Mechanism to Catalyst Development. *ACS Catal.* **2021**, *11*, 1406–1423. [[CrossRef](#)]
3. Wang, J.; Liu, C.Y.; Senftle, T.P.; Zhu, J.; Zhang, G.; Guo, X.; Song, C. Variation in the In₂O₃ Crystal Phase Alters Catalytic Performance toward the Reverse Water Gas Shift Reaction. *ACS Catal.* **2020**, *10*, 3264–3273. [[CrossRef](#)]
4. Martin, O.; Martín, A.J.; Mondelli, C.; Mitchell, S.; Segawa, T.F.; Hauert, R.; Drouilly, C.; Curulla-Ferré, D.; Pérez-Ramírez, J. Indium Oxide as a Superior Catalyst for Methanol Synthesis by CO₂ Hydrogenation. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2016**, *55*, 6261–6265. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
5. Zonetti, P.C.; Bridi, V.L.; Gonzalez, G.G.; Moreira, C.R.; Alves, O.C.; de Avillez, R.R.; Appel, L.G. Isobutene from Ethanol: Describing the Synergy between In₂O₃ and m-ZrO₂. *ChemCatChem* **2019**, *11*, 4011–4020. [[CrossRef](#)]
6. Bronsato, B.J.d.S.; Zonetti, P.C.; Moreira, C.R.; Mendoza, C.D.; Maia da Costa, M.E.H.; Alves, O.C.; de Avillez, R.R.; Appel, L.G. How the Interaction between In₂O₃-ZrO₂ Promotes the Isobutene Synthesis from Ethanol? *Catal. Today* **2020**, *381*, 224–233. [[CrossRef](#)]
7. Frei, M.S.; Mondelli, C.; Cesarini, A.; Krumeich, F.; Hauert, R.; Stewart, J.A.; Curulla Ferré, D.; Pérez-Ramírez, J. Role of Zirconia in Indium Oxide-Catalyzed CO₂ Hydrogenation to Methanol. *ACS Catal.* **2020**, *10*, 1133–1145. [[CrossRef](#)]
8. Chen, Y.; Zhai, Z.; Liu, J.; Zhang, J.; Geng, Z.; Lyu, H. The Synergistic Effects of Cu Clusters and In₂O₃ on Ethanol Synthesis from Acetic Acid Hydrogenation. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2019**, *21*, 23906–23915. [[CrossRef](#)]
9. Chen, Y.; Li, G.; Zhang, M.; Jiang, H.; Lyu, H.; Liu, J. Effect of Surface Oxygen Vacancy Sites on Ethanol Synthesis from Acetic Acid Hydrogenation on a Defective In₂O₃ (110) Surface. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2018**, *20*, 7156–7166.
10. Doornkamp, C.; Ponec, V. The Universal Character of the Mars and Van Krevelen Mechanism. *J. Mol. Catal. A Chem.* **2000**, *162*, 19–32. [[CrossRef](#)]
11. Chen, B.W.J.; Xu, L.; Mavrikakis, M. Computational Methods in Heterogeneous Catalysis. *Chem. Rev.* **2021**, *121*, 1007–1048. [[CrossRef](#)]
12. Dou, M.; Zhang, M.; Chen, Y.; Yu, Y. Mechanistic Insight into the Modification of the Surface Stability of In₂O₃ Catalyst Through Metal Oxide Doping. *Catal. Lett.* **2018**, *148*, 3723–3731. [[CrossRef](#)]
13. Zhang, M.; Wang, W.; Chen, Y. Insight of DFT and Ab Initio Atomistic Thermodynamics on the Surface Stability and Morphology of In₂O₃. *Appl. Surf. Sci.* **2018**, *434*, 1344–1352. [[CrossRef](#)]
14. Walsh, A.; Catlow, C.R.A. Structure, Stability and Work Functions of the Low Index Surfaces of Pure Indium Oxide and Sn-Doped Indium Oxide (ITO) from Density Functional Theory. *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 10438–10444. [[CrossRef](#)]
15. Ziemba, M.; Schumacher, L.; Hess, C. Reduction Behavior of Cubic In₂O₃ Nanoparticles by Combined Multiple in Situ Spectroscopy and DFT. *J. Phys. Chem. Lett.* **2021**, *12*, 3749–3754. [[CrossRef](#)]
16. Walsh, A.; Sokol, A.A.; Catlow, C.R.A. Free Energy of Defect Formation: Thermodynamics of Anion Frenkel Pairs in Indium Oxide. *Phys. Rev. B-Condens. Matter Mater. Phys.* **2011**, *83*, 224105. [[CrossRef](#)]
17. Nørskov, J.K.; Cao, A.; Wang, Z.; Li, H. Relations between Surface Oxygen Vacancies and Activity of Methanol Formation from CO₂ Hydrogenation over In₂O₃ Surfaces. *ACS Catal.* **2021**, *11*, 1780–1786. [[CrossRef](#)]
18. Warschkow, O.; Ellis, D.E.; González, G.B.; Mason, T.O. Defect Structures of Tin-Doped Indium Oxide. *J. Am. Ceram. Soc.* **2003**, *86*, 1700–1706. [[CrossRef](#)]
19. Hou, Q.; Buckeridge, J.; Lazauskas, T.; Mora-Fonz, D.; Sokol, A.A.; Woodley, S.M.; Catlow, C.R.A. Defect Formation in In₂O₃ and SnO₂: A New Atomistic Approach Based on Accurate Lattice Energies. *J. Mater. Chem. C* **2018**, *6*, 12386–12395. [[CrossRef](#)]
20. Walsh, A.; Woodley, S.M.; Catlow, C.R.A.; Sokol, A.A. Potential Energy Landscapes for Anion Frenkel-Pair Formation in Ceria and India. *Solid State Ion.* **2011**, *184*, 52–56. [[CrossRef](#)]
21. Bush, T.S.; Gale, J.D.; Catlow, C.R.A.; Battle, P.D. Self-Consistent Interatomic Potentials for the Simulation of Binary and Ternary Oxides. *J. Mater. Chem.* **1994**, *4*, 831–837. [[CrossRef](#)]
22. Schelling, P.K.; Phillpot, S.R. Mechanism of Thermal Transport in Zirconia and Ytria-Stabilized Zirconia by Molecular-Dynamics Simulation. *J. Am. Ceram. Soc.* **2001**, *84*, 2997–3007. [[CrossRef](#)]

23. Kilo, M.; Argiris, C.; Borchardt, G.; Jackson, R.A. Oxygen Diffusion in Yttria Stabilised Zirconia—Experimental Results and Molecular Dynamics Calculations. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2003**, *5*, 2219–2224. [[CrossRef](#)]
24. Lau, K.C.; Dunlap, B.I. Molecular Dynamics Simulation of Yttria-Stabilized Zirconia (YSZ) Crystalline and Amorphous Solids. *J. Phys. Condens. Matter* **2011**, *23*, 035401. [[CrossRef](#)]
25. Van Duin, A.C.T.; Merinov, B.V.; Han, S.S.; Dorso, C.O.; Goddard, W.A. ReaxFF Reactive Force Field for the Y-Doped BaZrO₃ Proton Conductor with Applications to Diffusion Rates for Multigranular Systems. *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 11414–11422. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
26. Buckingham, R.A. The Classical Equation of State of Gaseous Helium, Neon and Argon. *Proc. R. Soc. London Ser. A. Math. Phys. Sci.* **1938**, *168*, 264–283.
27. Thompson, A.P.; Aktulga, H.M.; Berger, R.; Bolintineanu, D.S.; Brown, W.M.; Crozier, P.S.; in 't Veld Pieter, J.; Kohlmeyer, A.; Moore, S.G.; Nguyen, T.D.; et al. LAMMPS— a flexible simulation tool for particle-based materials modeling at the atomic, meso, and continuum scales. *Comput. Phys. Commun.* **2022**, *271*, 108171. [[CrossRef](#)]
28. Larsen, A.H.; Mortensen, J.J.; Blomqvist, J.; Castelli, I.E.; Christensen, R.; Dulak, M.; Friis, J.; Groves, M.N.; Hammer, B.; Hargus, C.; et al. The Atomic Simulation Environment—A Python Library for Working with Atoms. *J. Phys. Energy* **2017**, *29*, 273002.
29. Daoud, S.; Loucif, K.; Bioud, N.; Lebgaa, N. First-Principles Study of Structural, Elastic and Mechanical Properties of Zinc-Blende Boron Nitride (B3-BN). *Acta Phys. Pol. A* **2012**, *122*, 109–115. [[CrossRef](#)]
30. Murnaghan, F.D. The Compressibility of Media Under Extreme Pressures. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1944**, *30*, 244–247. [[CrossRef](#)]
31. Aroyo, M.L.; Perez-Mato, J.M.; Capillas, C.; Kroumova, E.; Ivantchev, S.; Madariaga, G.; Kirov, A.; Wondratschek, H. Bilbao Crystallographic Server: I. Databases and Crystallographic Computing Programs. *Zeitschrift für Krist.* **2006**, *221*, 15–27. [[CrossRef](#)]
32. Wyckoff Positions. Available online: https://www.cryst.ehu.es/cryst/get_wp.html (accessed on 3 December 2021).
33. Bandura, A.V.; Lukyanov, S.I.; Evarestov, R.A. Atom–Atom Force Field for Simulation of Zirconia Bulk, Nanosheets and Nanotubes. *Mol. Simul.* **2017**, *43*, 886–899. [[CrossRef](#)]
34. Lewis, G.V.; Catlow, C.R.A. Potential models for ionic oxides. *J. Phys. C Solid State Phys.* **1985**, *18*, 1149–1161. [[CrossRef](#)]
35. Lee, J.G. *Computational Materials Science: An Introduction*, 2nd ed.; CRC Press: Boca Raton, FL, USA, 2017; p. 43.
36. Stukowski, A. Visualization and Analysis of Atomistic Simulation Data with OVITO—the Open Visualization Tool. *Model. Simul. Mater. Sci. Eng.* **2010**, *18*, 015012. [[CrossRef](#)]
37. Marezio, M. Refinement of the Crystal Structure of In₂O₃ at Two Wavelengths. *Acta Crystallogr.* **1966**, *20*, 723–728. [[CrossRef](#)]
38. Liu, D.; Lei, W.W.; Zou, B.; Yu, S.D.; Hao, J.; Wang, K.; Liu, B.B.; Cui, Q.L.; Zou, G.T. High-Pressure x-Ray Diffraction and Raman Spectra Study of Indium Oxide. *J. Appl. Phys.* **2008**, *104*, 083506. [[CrossRef](#)]
39. Weiher, R.L.; Ley, R.P. Thermal Expansion of Indium Oxide. *J. Appl. Phys.* **1963**, *34*, 1833–1834. [[CrossRef](#)]
40. Kundra, K.D.; S. Z. Ali. Thermal Expansion of In₂O₃. *J. Appl. Cryst.* **1970**, *3*, 543–545. [[CrossRef](#)]
41. Yamamoto, Y.; Morishita, K.; Iwakiri, H.; Kaneta, Y. Stress Dependence of Oxygen Diffusion in ZrO₂ Film. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. Atoms* **2013**, *303*, 42–45. [[CrossRef](#)]
42. Liu, C.; Sun, J.; Smith, C.; Wang, Y. A Study of Zn_xZr_yO_z Mixed Oxides for Direct Conversion of Ethanol to Isobutene. *Appl. Catal. A Gen.* **2013**, *467*, 91–97. [[CrossRef](#)]
43. Sun, K.; Shen, C.; Zou, R.; Liu, C.J. Highly active Pt/In₂O₃-ZrO₂ catalyst for CO₂ hydrogenation to methanol with enhanced CO tolerance: The effects of ZrO₂. *Appl. Catal. B: Environ.* **2023**, *320*, 122018. [[CrossRef](#)]
44. Silva-Calpa, L.D.; Zonetti, P.C.; de Oliveira, D.C.; de Avillez, R.R.; Appel, L.G. Acetone from Ethanol Employing Zn_xZr_{1-x}O_{2-y}. *Catal. Today* **2017**, *289*, 264–272. [[CrossRef](#)]
45. Sun, J.; Baylon, R.A.L.; Liu, C.; Mei, D.; Martin, K.J.; Venkatasubramanian, P.; Wang, Y. Key Roles of Lewis Acid-Base Pairs on Zn_xZr_yO_z in Direct Ethanol/Acetone to Isobutene Conversion. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 507–517. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
46. McFarland, E.W.; Metiu, H. Catalysis by Doped Oxides. *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 4391–4427. [[CrossRef](#)]

Disclaimer/Publisher's Note: The statements, opinions and data contained in all publications are solely those of the individual author(s) and contributor(s) and not of MDPI and/or the editor(s). MDPI and/or the editor(s) disclaim responsibility for any injury to people or property resulting from any ideas, methods, instructions or products referred to in the content.