

Desenvolvimento de ferritas MFe_2O_4 ($M = Co, Cu$ ou Zn) pelo método dos precursores poliméricos e caracterização estrutural

Antônio Matheus Lima Bezerra^{1*}, Arthur Mendes Trindade¹, Rodrigo Brackmann¹, Rita Maria de Brito Alves¹

¹Universidade de São Paulo (USP), Escola Politécnica, Departamento de Engenharia Química, Av. Prof. Luciano Gualberto, 380, tv 3, Butantan, CEP 05508-010 – São Paulo – SP – Brasil

*Autor correspondente: antonio.matheus@usp.br

Resumo/Abstract

RESUMO - Neste trabalho, foram investigadas ferritas do tipo MFe_2O_4 ($M = Co, Cu$ ou Zn), com ênfase em sua preparação e caracterização visando aplicações em reações de conversão de CO_2 . As amostras foram obtidas por uma rota baseada na complexação/polimerização de cátions metálicos com ácido cítrico e etilenoglicol, seguida de tratamento térmico e calcinação a $800^\circ C$. As análises termogravimétricas indicaram perfis distintos de decomposição para cada polímero, com perdas de massa superiores a 80%, devido ao excesso de ácido cítrico empregado na síntese. Os difratogramas de raios X confirmaram a formação de fase única espinélio em todas as amostras, com tamanhos de cristalito variando entre 58 e >100 nm. Espectros de FTIR revelaram bandas características das ligações metálicas nos sítios tetraédricos e octaédricos, enquanto os perfis de TPR- H_2 mostraram que a redutibilidade das ferritas segue a ordem $Co > Cu > Zn$. Os resultados obtidos demonstram o potencial dessas ferritas em reações de RWGS e Fischer-Tropsch.

Palavras-chave: Olefinas; Descarbonização, Fischer-Tropsch; RWGS; Ferritas.

ABSTRACT - In this work, MFe_2O_4 ferrites ($M = Co, Cu$, or Zn) were investigated, emphasizing on their preparation and characterization for potential applications in CO_2 conversion reactions. The samples were synthesized via a route based on the complexation/polymerization of metals with citric acid and ethylene glycol, followed by thermal treatment and calcination at $800^\circ C$. Thermogravimetric analyses revealed distinct decomposition profiles for each polymer, with mass losses exceeding 80% due to the excess citric acid used in the synthesis. XRD patterns confirmed the formation of a single-phase spinel structure in all samples, with crystallite sizes ranging from 58 to over 100 nm. FTIR spectra showed characteristic bands corresponding to metal-oxygen vibrations in tetrahedral and octahedral sites, while H_2 -TPR profiles indicated that the reducibility of the ferrites follows the order $Co > Cu > Zn$. The results demonstrate the potential of these ferrites for use in RWGS and Fischer-Tropsch reactions.

Keywords: Olefins; Decarbonization; Fischer-Tropsch; RWGS; Ferrites.

Introdução

A crescente preocupação com as mudanças climáticas tem impulsionado o desenvolvimento de tecnologias sustentáveis para captura e conversão de dióxido de carbono (CO_2), tornando a hidrogenação desse gás uma alternativa promissora aos processos convencionais. A produção de hidrocarbonetos a partir de CO_2 é uma estratégia crucial para descarbonizar a indústria química e para uma economia circular de carbono, que não apenas contribui para a redução das emissões desse gás, mas também gera produtos valiosos para a indústria. Geralmente, esses processos envolvem duas etapas: a reação de deslocamento reverso gás-água (*Reverse Water-Gas Shift* – RWGS) e a síntese Fischer-Tropsch (FT). Nesse contexto, catalisadores à base de ferro têm se destacado por sua alta seletividade para olefinas [1]. Estudos indicam que a interação do ferro com óxidos de zinco, cobalto e cobre pode melhorar a estabilidade catalítica e a seletividade do processo, inibindo a formação excessiva de metano e promovendo a propagação da cadeia

carbônica [2-4]. No entanto, desafios como a desativação dos catalisadores, a baixa conversão de CO_2 e a formação de subprodutos indesejados ainda precisam ser superados para viabilizar a aplicação industrial dessa tecnologia. Dessa forma, o desenvolvimento de novos catalisadores são essenciais para tornar esse processo mais eficiente e economicamente viável.

Diversos estudos têm explorado catalisadores contendo metais de transição como Co , Cu e Zn para melhorar a eficiência da hidrogenação do CO_2 . Sathawong et al. [2] investigaram catalisadores bimetálicos de $Fe-Co$ suportados em $\gamma-Al_2O_3$, observando que o Co atua aumentando a conversão de CO_2 e influenciando seletivamente a formação de hidrocarbonetos leves. Já Hwang et al. [3] demonstraram que a adição de Cu e K a catalisadores à base de ferro influencia diretamente a estrutura e a atividade catalítica durante a hidrogenação de CO_2 . A presença de Cu levou à formação de uma fase mista de óxidos de Fe , predominantemente magnetita (Fe_3O_4), sugerida como sítio

ativo da reação de RWGS. Já o potássio favoreceu a formação de carbeto de ferro (Fe_5C_2), associado ao aumento da seletividade para hidrocarbonetos mais pesados (C_{5+}). Esses resultados indicam que a modificação com Cu e K melhora a dispersão das fases ativas e direciona a produção para frações mais desejadas de hidrocarbonetos. Por fim, no estudo de Liu et al. [5], foi evidenciado que a introdução de Zn exerce papel crucial no desempenho catalítico dos sistemas bimetálicos Fe-Zn. Os autores evidenciaram que a redução da distância Fe-Zn levou à supressão da carburização do ferro e favoreceu sua oxidação durante a reação, alterando significativamente a evolução das fases catalíticas. Este ajuste estrutural contribuiu também para a promoção do acoplamento C-C, o que se refletiu em uma maior seletividade para hidrocarbonetos pesados (C_{5+}). Além disso, os catalisadores Fe-Zn demonstraram estabilidade catalítica superior em comparação ao sistema monometálico $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, em especial pela inibição da deposição de carbono quando há íntima interação entre Zn e Fe. Esses resultados sugerem que a engenharia da interface metálica pode ser uma estratégia eficaz para aprimorar seletividade, estabilidade e eficiência na hidrogenação de CO_2 .

Diante desse panorama, este trabalho tem como objetivo a síntese de catalisadores à base de ferro na forma de ferritas (MFe_2O_4) incorporando os metais Co, Cu e Zn, como promotores. Os materiais sintetizados foram caracterizados por diferentes técnicas físico-químicas com o intuito de elucidar suas propriedades estruturais.

Experimental

Síntese das ferritas.

As ferritas MFe_2O_4 ($\text{M} = \text{Co}, \text{Cu}$ ou Zn) foram sintetizadas pelo método dos precursores poliméricos. Inicialmente, prepararam-se soluções aquosas de nitrato de ferro ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, Sigma-Aldrich) e do nitrato correspondente do metal M: $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ou $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, ambas com concentração de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$. Também foi preparada uma solução aquosa de ácido cítrico anidro (AC, Sigma-Aldrich) a $1,6 \text{ mol L}^{-1}$.

À temperatura ambiente, as soluções dos precursores metálicos foram misturadas de modo a garantir a proporção molar Fe:M de 2:1. Em seguida, adicionou-se a solução de AC, ajustando-se a proporção molar AC:(Fe + M) para 3:1. O pH da solução foi então elevado para 4 com adição de hidróxido de amônio (Sigma-Aldrich). A mistura resultante foi mantida sob agitação magnética a 60°C por 30 min. Posteriormente, a temperatura foi elevada para 103°C , e etilenoglicol (EG, Sigma-Aldrich) foi adicionado, mantendo-se a proporção mássica AC:EG de 3:2. A solução foi mantida sob agitação nessa temperatura até a formação de uma resina polimérica. A resina obtida foi seca em estufa a 100°C por 12 h e, em seguida, submetida a tratamento

térmico em forno mufla com fluxo de ar sintético: inicialmente a 120°C por 10 min (taxa de aquecimento de 5°C min^{-1}), e depois a 400°C por 150 min (taxa de 2°C min^{-1}). O sólido formado foi macerado e, posteriormente, calcinado em forno de mufla, sob fluxo de ar sintético, a 800°C por 120 min, com taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$.

Caracterização das ferritas.

Análise termogravimétrica (TGA) foi utilizada para avaliar a temperatura de formação das estruturas de ferrita, com base na decomposição do polímero precursor em atmosfera oxidante. Para isso, aproximadamente 5 mg da amostra de polímero seco foram aquecidos em um cadinho de platina, desde a temperatura ambiente até 1000°C , à razão de aquecimento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$, sob vazão de ar sintético a 50 mL min^{-1} . As análises foram realizadas em um equipamento DTG-60H (Shimadzu).

Difratometria de raios X (DRX) foi utilizada para identificar as fases cristalinas presentes nas ferritas e estimar os tamanhos de cristalito. As análises foram realizadas em um difratômetro XRDynamic 500 (Anton Paar), operando a 40 kV e 50 mA, com radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$). Os difratogramas foram obtidos no intervalo de ângulo de Bragg de $10^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$, com passo de $0,005^\circ$ e tempo de contagem de 5 segundos por passo, em modo semicontínuo (*step scan*). As fases cristalinas foram identificadas por meio da comparação dos difratogramas obtidos com os padrões do banco de dados JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*). O tamanho de cristalito foi estimado utilizando a equação de Scherrer (Equação 1), conforme proposta por Scherrer [6]:

$$d = \frac{k \cdot \lambda}{\cos \theta \cdot L} \quad (\text{Eq. 1})$$

Em que d representa o tamanho médio do cristalito, k é o fator de forma (constante de Scherrer), geralmente adotado como 0,89, λ é o comprimento de onda da radiação utilizada, θ é o ângulo de difração (em radianos), e L corresponde à largura à meia altura (FWHM) do pico de maior intensidade. Os difratogramas de raios X foram refinados pelo método de Rietveld empregando o *software* Fullprof.

Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) foi utilizada para avaliar as vibrações das ligações químicas das espécies superficiais presentes nas ferritas. As análises foram realizadas em um espectrômetro IRTracer-100 (Shimadzu), equipado com acessório de refletância total atenuada (ATR), no intervalo de 4000 a 400 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} e 45 acumulações.

Análises de redução à temperatura programada com hidrogênio (TPR- H_2) foram realizadas com o objetivo de avaliar a redutibilidade das amostras. Para isso, aproximadamente 100 mg de amostra foram inseridos em

um reator de quartzo em formato de U e submetidos inicialmente a um tratamento térmico a 180 °C, sob vazão de 30 mL min⁻¹ de argônio (Ar), visando à remoção de água e impurezas adsorvidas. Em seguida, as amostras foram reduzidas sob vazão de 30 mL min⁻¹ de uma mistura contendo 10% de H₂ em Ar, com aquecimento da temperatura ambiente até 1000 °C, a uma taxa de 10 °C min⁻¹, sendo mantidas na temperatura final por 1 h. O consumo de hidrogênio foi monitorado por meio de um detector de condutividade térmica (TCD). As análises foram conduzidas utilizando um equipamento Micromeritics AutoChem II.

Resultados e Discussões

A Figura 1 apresenta os perfis de perda de massa dos polímeros precursores das ferritas MFe₂O₄.

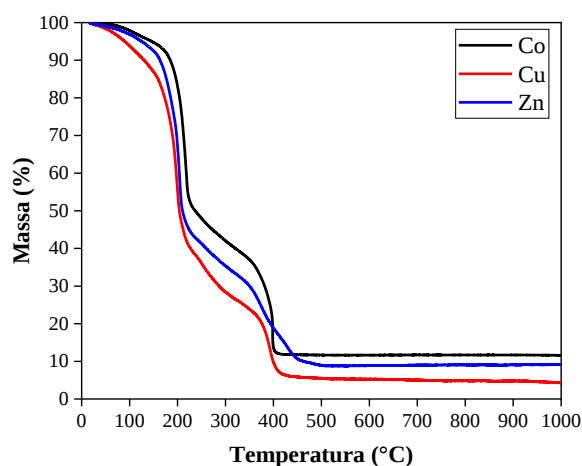


Figura 1. Perfis de perda de massa dos polímeros precursores das ferritas MFe₂O₄.

Conforme apresentado na Figura 1, os três polímeros precursores exibem perdas de massa significativas, atingindo até 96% no caso do precursor da ferrita de cobre. Essa elevada perda de massa é atribuída ao grande excesso de ácido cítrico (AC) utilizado na síntese, com o propósito de assegurar a completa complexação dos cátions metálicos. Observa-se que a decomposição ocorre predominantemente em duas faixas de temperatura: a primeira abaixo de 200 °C, e a segunda entre 200 °C e 400 °C.

A Figura 2 apresenta os perfis da termogravimetria diferencial (DTG) e da análise térmica diferencial (DTA) dos polímeros precursores das ferritas MFe₂O₄. Observa-se que os perfis de DTG e DTA dos três polímeros precursores apresentam características semelhantes. Em temperaturas inferiores a 200 °C, todas as amostras exibem um evento endotérmico, provavelmente, associado à eliminação de água adsorvida. Entre 200 °C e 220 °C, verifica-se um evento exotérmico acompanhado por um pico acentuado no DTG, indicando uma perda de massa significativa,

possivelmente, relacionada ao início da combustão do polímero.

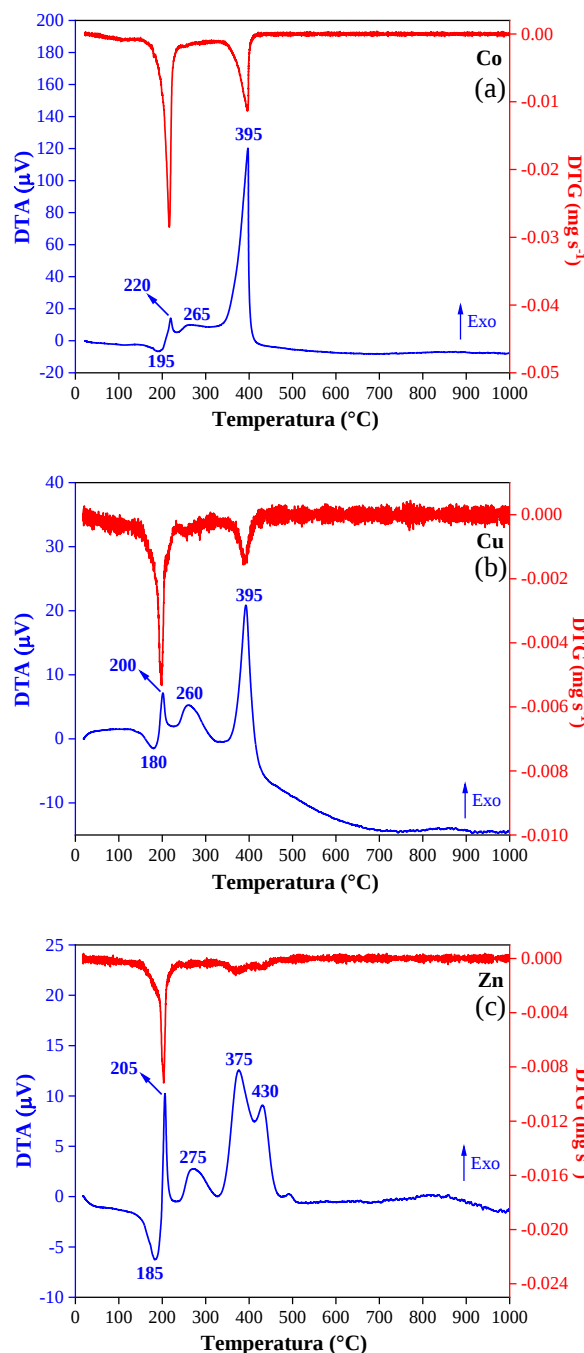


Figura 2. Perfis de termogravimetria diferencial (DTG) e de análise térmica diferencial (DTA) dos polímeros precursores das ferritas MFe₂O₄: (a) M=Co, (b) M=Cu e (c) M=Zn.

Adicionalmente, um segundo evento exotérmico, embora menos intenso, é observado em todas as amostras no intervalo de 260 °C a 275 °C. Já para os polímeros precursores das ferritas de cobalto e cobre, um terceiro evento exotérmico ocorre em torno de 395 °C, também

evidenciado por um pico expressivo no DTG, sugerindo a continuidade da combustão do material orgânico. No caso do precursor da ferrita de zinco, observam-se dois eventos exotérmicos distintos, aos 375 °C e 430 °C, igualmente associados à perda de massa, conforme indicado pelo perfil de DTG. Para todos os polímeros, não foram registrados eventos térmicos nos perfis de DTG e DTA em temperaturas superiores a 500 °C.

Com base nos resultados da análise termogravimétrica, foi estabelecido o protocolo de tratamento térmico para a obtenção das ferritas. Como nenhum evento foi identificado abaixo de 120 °C, definiu-se que o aquecimento inicial, da temperatura ambiente até 120 °C, seria realizado à taxa de 5 °C min⁻¹. Considerando a ocorrência de múltiplos eventos, especialmente exotérmicos, entre 120 °C e 400 °C, optou-se por uma taxa de aquecimento mais lenta, de 2 °C min⁻¹, a fim de reduzir a liberação abrupta de calor e permitir a adequada remoção dos gases gerados durante a combustão pelo fluxo de ar no interior da mufla. Por fim, os sólidos resultantes do pré-tratamento térmico foram calcinados a 800 °C, à taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹, visando à formação das estruturas cristalinas das ferritas.

A Figura 3(a) apresenta os difratogramas de raios X (DRX) das ferritas CoFe₂O₄, CuFe₂O₄ e ZnFe₂O₄. Observa-se que todas as amostras foram obtidas com fase única, sem a presença de picos secundários atribuíveis a óxidos de ferro ou aos óxidos individuais dos metais de transição (Co, Cu ou Zn), indicando ausência de segregação de fases. As ferritas CoFe₂O₄, CuFe₂O₄ e ZnFe₂O₄ puderam ser indexadas, respectivamente, aos padrões JCPDS22-1086, JCPDS34-0425 e JCPDS82-1049. Os tamanhos de cristalito das ferritas CoFe₂O₄, CuFe₂O₄ e ZnFe₂O₄ foram estimados em >100, 58 e 83 nm, respectivamente. A estrutura cristalina da ZnFe₂O₄ foi analisada por meio do refinamento de Rietveld, com o objetivo de obter informações cristalográficas detalhadas (Figura 3(b)), representando a classe de materiais estudada. A ferrita apresentou estrutura cristalina cúbica, pertencente ao grupo espacial Fd-3m, com parâmetro de rede igual a 8,44236 Å (a = b = c). A ferrita CoFe₂O₄ também apresentou estrutura cúbica e grupo espacial Fd-3m, com parâmetro de rede de aproximadamente 8,392 Å. Por sua vez, a ferrita CuFe₂O₄ apresentou estrutura tetragonal (a = b ≠ c), pertencente ao grupo espacial I41/amd, o que indica um desvio em relação à estrutura cúbica ideal, possivelmente causado por distorções do tipo Jahn-Teller.

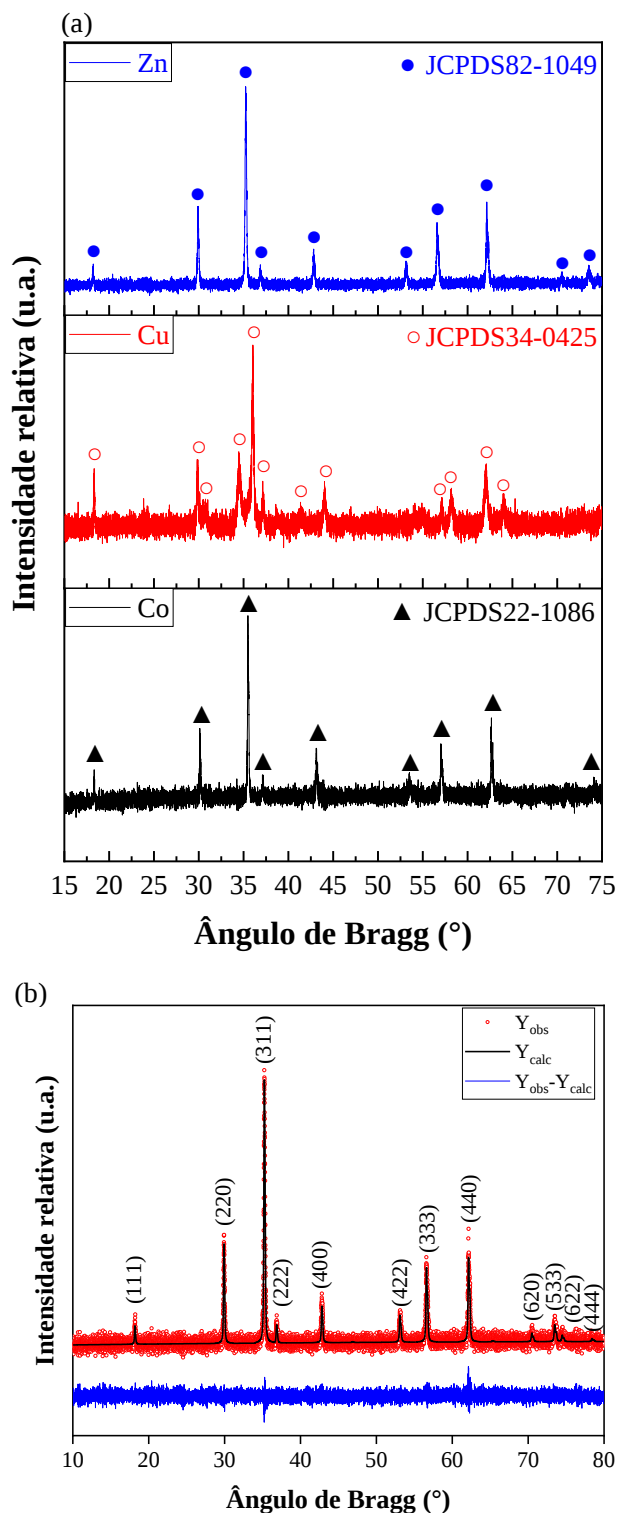


Figura 3. (a) Difratogramas de raios X das estruturas ferritas CoFe₂O₄, CuFe₂O₄ e ZnFe₂O₄, (b) difratograma de raios X da amostra ZnFe₂O₄ refinada pelo método de Rietveld.

Os espectros de FTIR das ferritas CoFe₂O₄, CuFe₂O₄ e ZnFe₂O₄ são apresentados na Figura 4. Observa-se que todas as amostras apresentam bandas de absorção em números de

onda inferiores a 1000 cm^{-1} . As bandas de máxima absorção estão centradas em 400 cm^{-1} e em torno de 523 cm^{-1} , comuns a todas as amostras. Essas bandas são atribuídas às vibrações nos sítios tetraédricos e octaédricos da estrutura da ferrita, corroborando os resultados de DRX, que confirmaram a formação dessas estruturas [7-9]. Além disso, os espectros de FTIR não indicam a presença de resíduos de carbono provenientes do processo de síntese, o que corrobora os resultados da análise termogravimétrica dos polímeros precursores das ferritas.

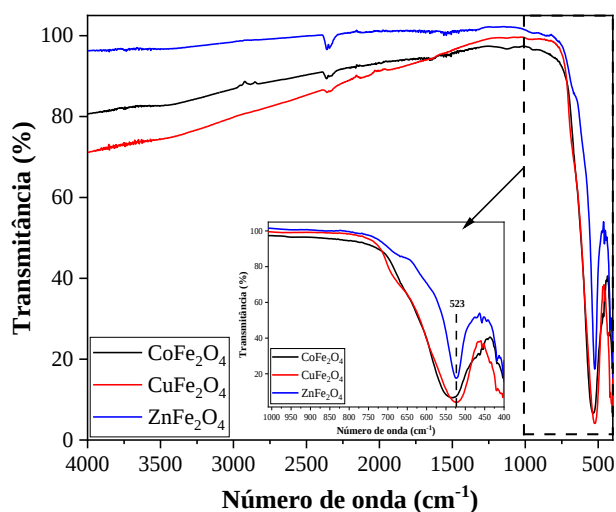


Figura 4. Espectros de FTIR das estruturas ferritas CoFe_2O_4 , CuFe_2O_4 e ZnFe_2O_4 .

Os perfis de TPR- H_2 das ferritas são apresentados na Figura 5.

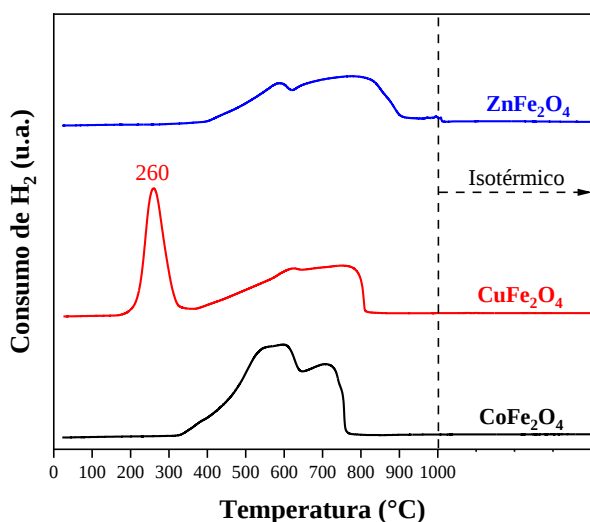


Figura 5. Perfis de redução à temperatura programada (TPR- H_2) das estruturas ferritas CoFe_2O_4 , CuFe_2O_4 e ZnFe_2O_4 .

No perfil de redução da ZnFe_2O_4 , observa-se um consumo contínuo de hidrogênio na faixa de 400 a $1000\text{ }^\circ\text{C}$. Segundo Lu et al. [10], a ZnFe_2O_4 apresenta um pico de redução entre 240 e $396\text{ }^\circ\text{C}$, atribuído à conversão de ZnFe_2O_4 em Fe_3O_4 e ZnO . O consumo de H_2 entre 400 e $800\text{ }^\circ\text{C}$ foi relacionado à redução sequencial de Fe_3O_4 a FeO e, posteriormente, a ferro metálico (Fe^0). Os mesmos autores, por meio de análise por DRX após a redução, identificaram a formação de Fe_5C_2 dispersa em matriz de ZnO . Essa fase de carbeto de ferro (Fe_5C_2) é considerada ativa na reação de hidrogenação do CO_2 , pois apresenta alta capacidade de adsorção e dissociação da molécula de CO gerada na etapa inicial da reação tandem de hidrogenação do CO_2 , a reação reversa de deslocamento gás-água (RWGS). Navarro et al. [11] relataram que os três picos observados no perfil de TPR- H_2 da ZnFe_2O_4 correspondem à decomposição progressiva da estrutura espinélio e à redução sequencial das espécies de ferro ($\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{FeO} \rightarrow \text{Fe}^0$). De acordo com os autores, é pouco provável que a redução da ZnFe_2O_4 leve à formação de Zn metálico (Zn^0), sendo mais provável a geração de um óxido de zinco altamente defeituoso. No entanto, neste trabalho, foi identificada a condensação de Zn metálico na parede interna do reator, o que evidencia a volatilização do zinco. Outros autores, como Zhang et al. [7], identificaram apenas um único pico de redução para a ZnFe_2O_4 entre 500 e $700\text{ }^\circ\text{C}$, o qual foi atribuído à redução de íons Fe^{3+} a Fe^{2+} .

Para a ferrita de cobalto, observa-se que o processo de redução tem início em temperaturas mais baixas, por volta de $300\text{ }^\circ\text{C}$, e se completa em torno de $800\text{ }^\circ\text{C}$. De acordo com Chen et al. [12], foram identificados picos de consumo de H_2 correspondentes à redução de CoO a Co^0 em aproximadamente $350\text{ }^\circ\text{C}$, de Fe_2O_3 a Fe_3O_4 em $430\text{ }^\circ\text{C}$ e de Fe_3O_4 a FeO e Fe^0 em temperaturas superiores a $600\text{ }^\circ\text{C}$. Mindru et al. [13] também relataram que a redução de CoFe_2O_4 tem início em torno de $300\text{ }^\circ\text{C}$, seguindo as mesmas etapas de redução descritas por Chen et al. [12]. Chen et al. [14], por sua vez, relataram a presença de dois picos de redução no perfil de TPR- H_2 da CoFe_2O_4 : o primeiro estaria associado à redução de CoO a Co^0 e de Fe_2O_3 a Fe_3O_4 , enquanto o segundo corresponderia à redução de Fe_3O_4 a FeO e, posteriormente, a Fe^0 .

O perfil de redução da CuFe_2O_4 apresentou uma característica distinta em relação às demais ferritas avaliadas neste estudo: um pico de redução pronunciado em $260\text{ }^\circ\text{C}$, não observado nos outros perfis de TPR- H_2 . Além desse pico, a ferrita também exibiu consumo de hidrogênio ao longo de uma ampla faixa de temperaturas, entre $350\text{ }^\circ\text{C}$ e $870\text{ }^\circ\text{C}$, comportamento semelhante ao das demais amostras. No perfil de redução da CuFe_2O_4 reportado por Navarro et al. [11], não foi observado o pico de redução em temperaturas inferiores a $300\text{ }^\circ\text{C}$. Os autores identificaram consumo de H_2 na faixa de 350 a $900\text{ }^\circ\text{C}$, o que, segundo eles, indicaria processos simultâneos de redução de Cu^{2+} e

decomposição da estrutura da ferrita em uma mistura de Fe_2O_3 e Fe_3O_4 . Em temperaturas mais elevadas, ocorreria a redução de Fe_3O_4 a FeO e, subsequentemente, a Fe^0 . O perfil de TPR- H_2 apresentado por Huang et al. [15] é semelhante ao observado neste estudo. Os autores relataram um pico de redução centrado em 310 °C, seguido por um consumo de H_2 que se estende de 450 a 750 °C. Segundo eles, o primeiro pico está associado à redução de CuO a Cu^0 e à conversão de CuFe_2O_4 em Cu^0 e Fe_3O_4 , enquanto a ampla faixa de redução em temperaturas mais elevadas corresponderia à redução progressiva do Fe_3O_4 . Todos esses resultados indicam que, em temperaturas intermediárias de redução, ocorre a formação de Fe_3O_4 , considerada a fase ativa na primeira etapa da reação tandem de hidrogenação de CO_2 a olefinas: a reação RWGS [16]. Considerando a redução completa das ferritas aos estados metálicos de seus respectivos constituintes, as redutibilidades determinadas nas condições experimentais foram de 71%, 98% e 100% para as ferritas de zinco, cobre e cobalto, respectivamente.

Conclusões

A síntese de ferritas MFe_2O_4 utilizando o método de precursores poliméricos demonstrou ser uma estratégia eficiente para obtenção de materiais com estrutura controlada e potencial aplicação catalítica. A escolha dos metais Co, Cu e Zn baseou-se em sua capacidade de modificar a atividade catalítica e a seletividade das reações de hidrogenação de CO_2 . A análise termogravimétrica evidenciou perdas de massa superiores a 80%, relacionadas à decomposição dos precursores, indicando que o tratamento térmico adotado foi adequado para a formação dos óxidos desejados. Os difratogramas de raios X confirmaram a formação de fase espinélio pura em todas as amostras, sem presença de fases segregadas, e revelaram tamanhos de cristalito entre 58 e >100 nm, com variações atribuídas ao cátion metálico M. Já a espectroscopia na região do infravermelho demonstrou bandas características de ligações metal-oxigênio nos sítios tetraédricos e octaédricos, reforçando a formação da estrutura espinelar. Os perfis de redução por TPR- H_2 permitiram avaliar a redutibilidade das amostras, mostrando que a ferrita de Co é a mais facilmente reduzida (100%), seguida pela de Cu (98%) e Zn (71%). Esses resultados indicam que as propriedades físico-químicas das ferritas variam de forma significativa com o cátion M, e que tais variações podem ser exploradas estrategicamente no desenvolvimento de catalisadores otimizados para reações de hidrogenação de CO_2 , como a RWGS e a Fischer-Tropsch. Assim, este trabalho representa um passo importante rumo ao desenvolvimento de rotas mais limpas e sustentáveis para a valorização do CO_2 , através de sua conversão em produtos de maior valor agregado.

Agradecimentos

Agradecemos o apoio do RCGI – Centro de Pesquisa em Inovação em Gases de Efeito Estufa (23.1.8493.1.9), sediado na Universidade de São Paulo (USP) e patrocinado pela FAPESP – Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (2020/15230-5) e **BRASKEM**.

Referências

1. J. Liu; Y. Zhang; C. Peng, *ACS Omega*. **2024**, *9*, 25610–25624.
2. R. Satthawong; N. Koizumi; C. Song; P. Prasassarakich, *Journal of CO₂ Utilization*. **2013**, *3–4*, 102–106.
3. S.-M. Hwang; S. J. Han; J. E. Min; H.-G. Park; K.-W. Jun; S. K. Kim, *Journal of CO₂ Utilization*. **2019**, *34*, 522–532.
4. Sunkyu Yang, Hee-Joon Chun, Sungwoo Lee, Seung Ju Han, Kwan-Young Lee, and Yong Tae Kim, *ACS Catalysis*. **2020**, *10* (18), 10742–10759.
5. S. Liu; Q. Zhao; X. Han; C. Wei; H. Liang; Y. Wang; S. Huang; X. Ma, *Transactions of Tianjin University*. **2023**, *29*, 293–303.
6. P. Scherrer, *Kolloidchemie Ein Lehrbuch*. **1912**, *277*, 387–409.
7. P. Zhang; Y. Shu; Y. Zhong; L. Yang; X. Yang, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron*. **2021**, *32*, 20985–21011.
8. A. M. Faramawy; H. M. El-Sayed, *Sci. Rep*. **2024**, *14*, 6935.
9. M. M. El-Masry; R. Ramadan, *Appl. Phys. A* **2022**, *128*, 110.
10. Q. Lu; C. Li; J. Li; Q. Tang; L. Liu; J. Dong, *ChemCatChem*. **2025**
11. J. C. Navarro; C. Hurtado; M. Gonzalez-Castaño; L. F. Bobadilla; S. Ivanova; F. L. Cumbreira; M. A. Centeno; J. A. Odriozola, *Journal of CO₂ Utilization*. **2023**, *68*, 102356.
12. X. Chen; C. Wu; Z. Guo, *Catalysis Letter*. **2019**, *149*, 399–409.
13. I. Mindru; D. Gingasu; L. Diamandescu; L. Patron; G. Marinescu; D. C. Culita; J. M. Calderon-Moreno; S. Preda; O. Oprea; V. Parvulescu, *Chem. Pap*. **2018**, *72*, 3203–3213.
14. T. Chen; P. Du; W. Jiang; J. Liu; G. Hao; H. Gao; L. Xiao; X. Ke; F. Zhao; C. Xuan, *RSC Adv*. **2016**, *6*, 83838.
15. C. Huang; M. Zhang; C. Zhu; X. Mu; K. Zhang; L. Zhong; K. Fang; M. Wu, *Catal. Lett*. **2018**, *148*, 1080–1092.
16. D. Ye; W. Tang; T. Zhang; L. Lv; Z. Zou; R. K. Gupta; S. Tang, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. **2022**, *654*, 130145.