

Desempenho de Catalisadores Cu-Zn-Al₂O₃/ZSM-5 dessilicados na Hidrogenação de CO₂ para Produção direta de DME

Pedro L. L. Mello¹, Dominique A. Daniel¹, Amanda de C. P. Guimarães¹, Lícia R. F. Coelho¹, Gabriel L. Catuzo², Gabriela S. Zanelli², Andressa A. A. da Silva¹, Elisabete M. Assaf², Lisiane V. Mattos^{1*}

¹Universidade Federal Fluminense, Niterói 24210-240, Brasil

²Universidade de São Paulo, São Carlos 13566-590, Brasil

*autor correspondente: lisianemattos@id.uff.br

Resumo/Abstract

RESUMO - A hidrogenação de CO₂ para produzir dimetil éter (DME) destaca-se como rota sustentável promissora. Esse processo direto emprega catalisadores bifuncionais, uma fase contendo Cu, Zn e Al₂O₃ (CZA) e zeólitas HZSM-5 para a síntese de metanol e desidratação a DME, respectivamente. A eficiência catalítica depende da proximidade entre os sítios ativos. Apesar do bom desempenho da HZSM-5, limitações difusionais e desativação por água são desafios. A dessilicação, ao gerar zeólitas hierárquicas com mesoporos, visa melhorar estabilidade e rendimento do DME. Este estudo investigou o efeito da modificação estrutural da zeólita e das proporções metálicas do cobre, do zinco e do alumínio sobre a atividade catalítica. Os catalisadores foram caracterizados por difração de raios X (DRX), adsorção de N₂, espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e dessorção à temperatura programada de NH₃ (TPD-NH₃). Os testes catalíticos foram realizados em diferentes condições de temperatura, pressão e velocidade espacial. A dessilicação resultou em estrutura hierárquica com maior volume de mesoporos. A amostra contendo a fase CZA com razão molar 6:3:1 e zeólita ZSM-5 dessilicada (6CZA/ZSM-5_dsc) apresentou o melhor desempenho catalítico, atribuído à maior quantidade de sítios ácidos fracos e médios. A dessilicação dessa amostra promoveu o aumento da seletividade ao DME em todas as pressões estudadas, sem impactar na conversão de CO₂.

Palavras-chave: Produção direta de DME, catalisadores bifuncionais, zeólitas hierárquicas.

ABSTRACT - The hydrogenation of CO₂ to produce dimethyl ether (DME) stands out as a promising sustainable route. This direct process employs bifunctional catalysts: one phase containing Cu, Zn, and Al₂O₃ (CZA) for methanol synthesis, and HZSM-5 zeolites for methanol dehydration to DME. Catalytic efficiency depends on the proximity between active sites. Despite the good performance of HZSM-5, diffusional limitations and deactivation by water remain challenges. Desilication, by generating hierarchical zeolites with mesopores, aims to improve DME yield and catalyst stability. This study investigated the effect of structural modification of the zeolite and the metal ratios of copper, zinc, and aluminum on catalytic activity. The catalysts were characterized by X-ray diffraction (XRD), N₂ adsorption, Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR), and NH₃ temperature-programmed desorption (TPD-NH₃). Catalytic tests were conducted under different temperature, pressure, and space velocity conditions. Desilication resulted in a hierarchical structure with increased mesopore volume. The sample containing the CZA phase with a molar ratio of 6:3:1 and desilicated ZSM-5 zeolite (6CZA/ZSM-5_dsc) exhibited the best catalytic performance, attributed to a higher concentration of weak and medium acid sites. Desilication of this sample led to an increase in DME selectivity at all studied pressures, without affecting CO₂ conversion.

Keywords: DME production, bifunctional catalysts, hierarchical zeolites.

Introdução

A produção de dimetil éter (DME) por meio da hidrogenação do dióxido de carbono (CO₂) tem despertado crescente interesse como rota promissora para a valorização desse gás de efeito estufa. Nos últimos anos, tem havido um crescente interesse industrial pelo processo em etapa única, devido a sua maior eficiência termodinâmica e menor custo (1). Nesse contexto, catalisadores bifuncionais compostos por CuO-ZnO-Al₂O₃ (CZA) associados a zeólitas ácidas,

como a H-ZSM-5, têm sido amplamente estudados (2). Nesses sistemas, o CZA atua na hidrogenação do CO₂ a metanol, enquanto a zeólita promove a desidratação subsequente do metanol em DME, possibilitando a síntese direta do produto em uma única etapa.

O sistema CZA normalmente contém cobre (Cu) como principal sítio ativo para a hidrogenação, óxido de zinco (ZnO) como estabilizador e co-catalisador, e alumina (Al₂O₃) como promotor estrutural. A sinergia entre esses componentes é essencial para garantir elevada atividade

catalítica. O ZnO, por exemplo, além de melhorar a dispersão e estabilidade das partículas de Cu também é responsável pela adsorção do CO₂, enquanto a Al₂O₃ contribui com área específica e propriedades ácidas, auxiliando na formação de metanol. Estudos demonstram que a eficiência desses catalisadores também depende da proximidade entre os sítios metálicos e ácidos, fator crítico para o desempenho dos sistemas híbridos CZA/zeólita (3).

A reação de hidrogenação do CO₂ ocorre pela adsorção de CO₂ e H₂ nos sítios de cobre, seguida pela formação de intermediários como formatos e grupos metoxi, que evoluem para metanol. A desidratação do metanol a DME, por sua vez, ocorre nos sítios ácidos da zeólita. A acidez e a estrutura da zeólita influenciam fortemente a seletividade ao DME.

Apesar das vantagens da H-ZSM-5, sua estrutura microporosa impõe limitações difusionais e pode sofrer desativação por adsorção de água nos sítios de Lewis, gerada na desidratação do metanol. A predominância de sítios ácidos de Brønsted reduz essa desativação, mas tende a favorecer a formação de coque. A introdução de mesoporos por meio de tratamentos como a dessilicação tem se mostrado eficaz na mitigação desses efeitos, aumentando a estabilidade e a atividade catalítica (4).

Nesse sentido, zeólitas hierárquicas do tipo ZSM-5, que apresentam mesoporos além da estrutura microporosa tradicional, têm se destacado por favorecerem maior rendimento de DME, devido à melhora na difusão e no acesso aos sítios ativos (5).

Portanto, o objetivo deste trabalho é avaliar o impacto da dessilicação na formação de zeólitas hierárquicas empregadas em catalisadores bifuncionais à base de cobre, zinco e alumínio, investigando diferentes proporções metálicas e sua influência na atividade catalítica.

Experimental

Preparo dos catalisadores

HZSM-5 foi sintetizada de acordo com a patente EP1707533 (A1), e ZSM-5 dessilicada (ZSM-5_{dsc}) foi preparada seguindo a literatura (6). A fase metálica CZA (Cu-Zn-Al) foi obtida por coprecipitação com carbonato de sódio como agente precipitante dos nitratos metálicos (Cu, Zn e Al). A precipitação ocorreu a 70 °C e pH 6,8-7,2, seguida de envelhecimento por 1 hora. O sólido foi lavado, seco em duas etapas (temperatura ambiente por 12h e 110 °C por 12h) e calcinado a 325 °C por 3 h (rampa de 5 °C/min). Os catalisadores foram preparados por mistura física úmida de 1 grama de zeólita ZSM-5 em 100 mL de água destilada com 1 grama da fase metálica CZA com razão molar de Cu:Zn:Al de 4,5:4,5:1 (4,5CZA) e 6:3:1(6CZA). A mistura foi agitada por 30 minutos, centrifugada, seca (24h à temperatura ambiente e 24h a 110 °C) e calcinada nas mesmas condições descritas acima.

Caracterização

Os catalisadores foram caracterizados por Difração de Raios X (DRX), Adsorção de N₂, Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) e Dessorção a Temperatura Programada (TPD) de NH₃. A análise de DRX foi feita em um difratômetro MiniFlex II (Rigaku), com varredura em 2θ de 5° a 80°, passo de 0,05° e velocidade de 1°/min. Antes da análise, os catalisadores foram submetidos a redução sob fluxo de 30 mL/min de H₂ a 290°C por 1h e passivação sob fluxo de uma mistura de 5% O₂/N₂ a -70°C por 1h e a temperatura ambiente por 1h. A caracterização textural foi realizada por adsorção de N₂ a -196 °C no equipamento ASAP 2420 (Micromeritics), após pré-tratamento das amostras a 350 °C sob vácuo. As isotermas obtidas foram analisadas pelos métodos BET, para área específica, e BJH, para volume e distribuição de mesoporos. As análises de FTIR foram realizadas com o espectrômetro Thermo Fisher Nicolet iS50, em modo ATR (Reflexão Total Atenuada), na faixa de 4000 a 400 cm⁻¹, com resolução de 4 cm⁻¹ e 32 varreduras. A análise de TPD de NH₃ foi conduzida no equipamento AutoChem II 2920 (Micromeritics). Cerca de 100 mg da amostra foram secas a 200 °C por 120 minutos sob fluxo de He (30 mL/min). Em seguida, as amostras foram expostas a uma mistura NH₃-He (5:95) a 80 °C por 1 hora, seguida de purga com He puro por 30 minutos. A análise foi realizada até 750 °C, com aquecimento a 10 °C/min sob fluxo contínuo de He (30 mL/min).

Teste catalítico

As reações de síntese de DME foram realizadas em um sistema Microactivity Efficient, PID Eng&Tech, utilizando 250 mg de catalisador. Os testes catalíticos foram realizados utilizando uma razão H₂/CO₂=3 e em diferentes pressões, temperatura e velocidade espacial (GHSV). A velocidade espacial foi calculada a partir da soma das vazões volumétricas de CO₂ e H₂ dividida pela massa de catalisador utilizada no reator. Os valores obtidos foram expressos em mL.h⁻¹.g⁻¹. Antes do processo reacional, os catalisadores foram reduzidos em atmosfera de H₂ puro (30 mL min⁻¹) a 290 °C, durante 1 h. Toda a linha de reação foi mantida a 195 °C para evitar a condensação dos produtos da reação. Todos os produtos gasosos foram analisados online, utilizando um cromatógrafo gasoso Agilent Technologies, modelo 7890A, equipado com detectores de condutividade térmica (TCD) e de ionização em chama (FID).

Resultados e Discussão

As Figuras 1 e 2 apresentam os picos de difração dos suportes e catalisadores calcinados e reduzidos e passivados, respectivamente.

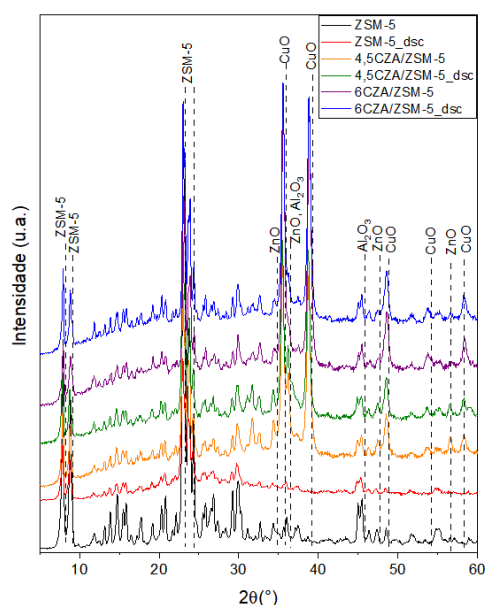


Figura 1. Difratoograma das amostras calcinadas.

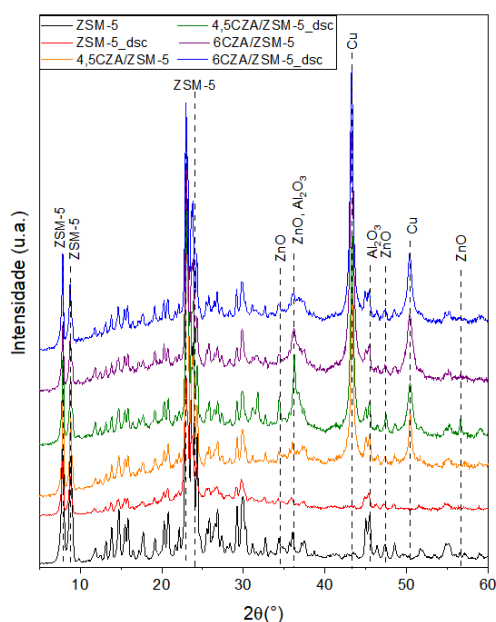


Figura 2. Difratoograma das amostras reduzidas e passivadas.

Os difratogramas apresentados nas Figuras 1 e 2 confirmam a estrutura MFI em todas as amostras, calcinadas e reduzidas e passivadas. Na Figura 1, é possível observar as linhas características dos óxidos de cobre (PDF#80-1917), de zinco (PDF#36-1451) e de alumínio (PDF#00-010-0173). Na Figura 2, observa-se os picos característicos do Cu⁰ (PDF#04-0836), ZnO e Al₂O₃. Esse resultado indica que ocorreu a redução completa do CuO a Cu metálico na temperatura de redução utilizada.

A Tabela 1 apresenta os resultados de área específica (BET), volume de mesoporos e tamanho de cristalito de CuO e Cu⁰ dos materiais estudados.

Tabela 1. Área BET, volume de poros e tamanho de cristalito de CuO dos materiais calcinados

Amostra	Área BET (m ² /g)	Volume de mesoporos (cm ³ /g)	Tamanho de Cristalito (nm)	
			CuO	Cu ⁰
ZSM-5	339	0,049	-	-
ZSM-5_dsc	384	0,097	-	-
4,5CZA/ZSM-5	223	0,087	16,1	23,6
4,5CZA/ZSM-5_dsc	199	0,135	17,5	21,2
6CZA/ZSM-5	226	0,081	16,9	17,4
6CZA/ZSM-5_dsc	197	0,113	16,7	20,3

Observa-se que a amostra ZSM-5_dsc exibiu a maior área específica (384 m²/g) e um aumento significativo no volume de mesoporos (0,097 cm³/g), em relação à ZSM-5 não tratada (0,049 cm³/g). A incorporação da fase metálica aos suportes reduziu a área específica e promoveu o aumento do volume de mesoporos em todos os catalisadores, indicando modificação na distribuição da porosidade. Os catalisadores dessilicados (4,5CZA/ZSM-5_dsc e 6CZA/ZSM-5_dsc) apresentaram os maiores volumes de mesoporos entre os catalisadores, demonstrando que a dessilicação mantém sua eficácia na criação de mesoporos mesmo após a introdução dos metais. Os valores de tamanho de cristalito de CuO, calculados através da equação de Scherrer são próximos, mostrando que nem o aumento da concentração de zinco e nem a dessilicação influenciaram na dispersão da fase metálica. Os valores do tamanho de cristalito de Cu também ficaram próximos entre si, com exceção da amostra 6CZA/ZSM-5, que apresentou o valor ligeiramente menor do que o observado para os outros catalisadores.

A Figura 3 apresenta as isotermas de adsorção/dessorção de N₂ de todas as amostras. Observa-se que as amostras dessilicadas apresentaram isotermas do tipo I e IV com histerese, indicando a presença de mesoporos enquanto que as amostras não dessilicadas apresentaram isotermas do tipo I, característico de materiais microporosos.

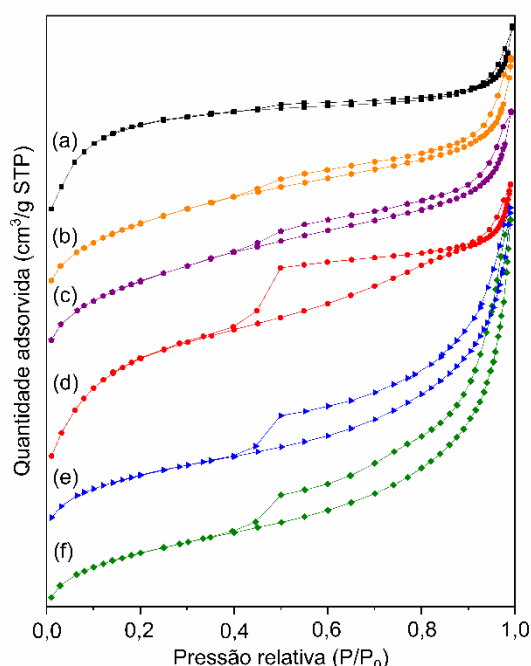


Figura 3. Isotermas de adsorção e dessorção das amostras estudadas: (a) ZSM-5; (b) 4,5CZA/ZSM-5; (c) 6CZA/ZSM-5; (d) ZSM-5_dsc; (e) 4,5CZA/ZSM-5_dsc e (f) 6CZA/ZSM-5_dsc.

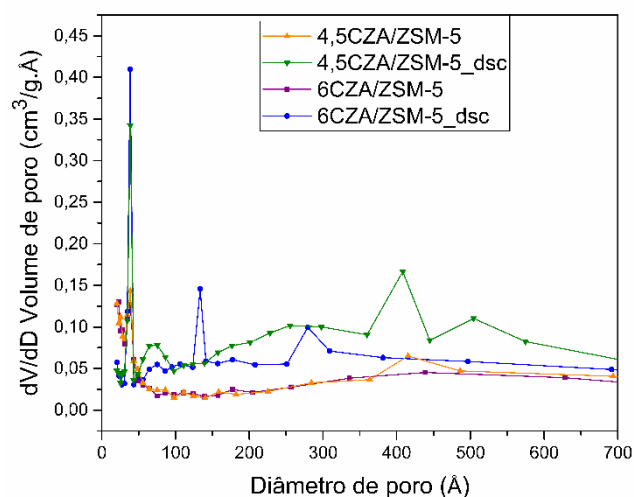


Figura 4. Distribuição B.J.H. do volume de poros dos catalisadores.

A análise da distribuição do tamanho de poros (Figura 4) revela um aumento nos poros das zeólitas tratadas em relação às não tratadas. A distribuição de poros em 4,5CZA/ZSM-5 e 6CZA/ZSM-5 é similar, indicando que a concentração de CZA não afeta significativamente essa distribuição. O diâmetro dos poros mostra um pico estreito em 38 Å, típico dos microporos uniformes da ZSM-5 (2). Já as amostras dessilicadas exibem picos mais amplos (50-700

Å), indicando poros de tamanhos variados. Essa distribuição irregular sugere que a dessilicação promove a formação de mesoporos e/ou macroporos, além dos microporos da ZSM-5 (2).

A Figura 5 apresenta os resultados obtidos por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) de todas as amostras.

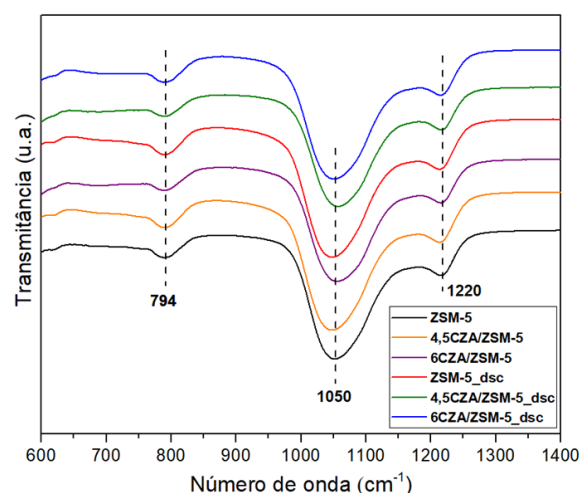


Figura 5. Espectros de FTIR das amostras.

Todos os espectros exibem um pico intenso na faixa de 900 a 1100 cm^{-1} , e dois menores em torno de 794 e 1220 cm^{-1} . A banda entre 900 e 1100 cm^{-1} está relacionada às vibrações de estiramento simétricas e assimétricas das ligações Si-O-T (onde T representa Si ou Al) na estrutura da zeólita HZSM-5. O pico em torno de 794 cm^{-1} refere-se à vibração de estiramento simétrico do grupo Si-O-Si, e o pico intenso em 1220 cm^{-1} é atribuído à vibração de estiramento assimétrico do mesmo grupo (7). Nos catalisadores dessilicados, observa-se uma pequena redução na intensidade desses picos, indicando a remoção parcial de silício da estrutura da zeólita.

As propriedades ácidas dos catalisadores foram investigadas por TPD de amônia. A Figura 4 apresenta as curvas de interação entre os sítios ácidos e a amônia, do suporte e dos catalisadores dessilicados. Todas as amostras apresentaram picos de dessorção em temperaturas entre 180-195 °C e 310-325°C. As amostras ZSM-5_dsc e 4,5CZA/ZSM-5_dsc também apresentaram um pequeno pico entre 574-586°C. Picos de dessorção em temperaturas menores que 250°C correspondem a sítios ácidos fracos de Brønsted, picos de dessorção entre 250-350°C são correspondentes a sítios ácidos médios e fortes de Brønsted e/ou de Lewis. Os picos de dessorção em 574 e 586°C, na faixa entre 350–600 °C representam a dessorção de NH_3 a partir dos sítios ácidos fortes de Brønsted presentes na

HZSM-5 e dos sítios ácidos de Lewis gerados pelas espécies de Cu (cobre) (7-8).

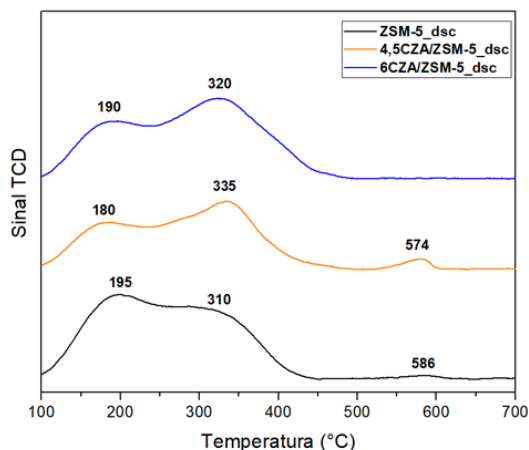


Figura 6. Sítios ácidos determinados por TPD de NH₃.

A Tabela 2 apresenta a quantidade de amônia (NH₃) dessorvida, expressa em μmol/g, e a porcentagem correspondente dos sítios ácidos (fraco, médio e forte) para as amostras dessilicadas. A amostra ZSM-5_dsc apresentou uma quantidade total de NH₃ dessorvida de 1111,9 μmol/g, sendo 552,2 μmol/g (49,7%) correspondente a sítios ácidos fracos, 553,0 μmol/g (49,7%) a sítios médios e 6,7 μmol/g (0,6%) a sítios fortes. A adição da fase metálica provocou uma pequena redução na quantidade total de NH₃ adsorvida, sendo esse efeito mais pronunciado para a amostra 4,5CZA/ZSM-5_dsc. A maior razão Zn/Al na amostra 4,5CZA/ZSM-5_dsc poderia estar contribuindo para sua menor acidez total. De acordo com a literatura, como o ZnO é um óxido básico, ele neutraliza o caráter ácido do Al (9).

Tabela 2. Quantidade de NH₃ dessorvida (μmol/g) e porcentagem dos sítios ácidos

Amostra	Quantidade de NH ₃ dessorvida (μmol/g)			
	Total	Fraco	Médio	Forte
ZSM-5_dsc	1111,9	552,2 (49,7%)	553,0 (49,7%)	6,7 (0,6%)
4,5CZA/ZSM-5_dsc	914,76	238,6 (26,1%)	651,6 (71,3%)	24,6 (2,7%)
6CZ5/ZSM-5_dsc	1108,0	229,6 (20,7%)	878,4 (79,3%)	----

Comparando os resultados obtidos na hidrogenação do CO₂ a 240°C, 28 bar e 3600mL.h⁻¹.g⁻¹ para as amostras 6CZA/ZSM-5_dsc e 4,5CZA/ZSM-5_dsc (Tabela 3), pode-se observar que a amostra com a razão Cu:Zn:Al = 6:3:1 apresentou a maior seletividade para DME (SMeOH), enquanto a formação de CO foi favorecida na amostra 4,5CZA/ZSM-5_dsc. A maior seletividade para CO poderia estar associada ao favorecimento da reação reversa de shift

(RWGS) na amostra 4,5CZA/ZSM-5_dsc. De acordo com a literatura (10), em catalisadores à base de Cu, apenas uma pequena fração do CO formado via RWGS é convertida em metanol. A maior parte tende a ser dessorvida da superfície catalítica. Alguns autores (4,11) mostraram que a diferença na razão molar Cu/Zn entre as amostras poderia influenciar as interações sinérgicas entre esses elementos, afetando tanto a seletividade quanto a ocorrência de reações paralelas, como a RWGS. Isso poderia ter impacto direto na etapa de formação de metanol, que precede a desidratação a DME. Assim, a maior seletividade para DME na amostra 6CZA/ZSM-5_dsc poderia estar associada à menor ocorrência da RWGS e à maior concentração de sítios ácidos médios e fracos.

Tabela 3. Desempenho catalítico dos catalisadores a 240°C, 28 bar e 3600 mL.h⁻¹.g⁻¹

Amostra	XCO ₂	SCO	SMeOH	SDME
6CZA/ZSM-5	19,4	17,9	44,6	36,4
6CZA/ZSM-5_dsc	17,7	26,8	9,0	64,2
4,5CZA/ZSM-5_dsc	14,3	40,8	6,9	52,2

Em relação ao efeito da dessilicação, a comparação entre os resultados obtidos para as amostras 6CZA/ZSM-5 e 6CZA/ZSM-5_dsc (Tabela 3) mostra que o tratamento alcalino levou a um aumento significativo na seletividade para DME (de 36,4 para 64,2). A maior formação de mesoporos na amostra 6CZA/ZSM-5_dsc poderia estar contribuindo para a maior produção de DME, já que favorece a difusão das moléculas, promovendo a reação de desidratação do metanol. Conforme descrito na literatura, o bom desempenho desses catalisadores depende da proximidade e da transferência eficiente de intermediários reacionais entre os sítios metálicos, responsáveis pela hidrogenação do CO₂ a metanol, e os sítios ácidos da zeólita, onde ocorre a desidratação do metanol a DME. Estudos recentes com catalisadores híbridos CuO-ZnO-ZrO₂/HZSM-5 (4) indicam que a produção de DME é fortemente influenciada pela formação de metanol na interface metal-óxido e sua subsequente transferência para os sítios ácidos da zeólita. Nesse contexto, a criação de mesoporosidade na zeólita contribui diretamente para facilitar a difusão do metanol formado na fase metálica até os sítios ácidos localizados no interior da estrutura zeolítica. Esse favorecimento da transferência do reagente entre as fases metálica e ácida pode aumentar a eficiência da etapa de desidratação, resultando em maior seletividade para DME.

Como a amostra 6CZA/ZSM-5_dsc apresentou a maior seletividade para DME, o efeito das condições de reação foi estudado para essa amostra.

O aumento da temperatura de reação elevou a conversão de CO₂ (X_{CO2}) e a seletividade para CO (S_{CO}), mas resultou na redução da seletividade para DME (Tabela 4). A reação RWGS, responsável pela formação de CO, é endotérmica, sendo, portanto, favorecida em temperaturas elevadas (4).

Observou-se também que o aumento da velocidade espacial diminuiu a conversão do CO₂ e aumentou a seletividade para DME (Tabela 5). A temperatura de reação e a velocidade espacial tiveram um impacto mais pronunciado no desempenho catalítico, em comparação com o efeito da pressão (Tabela 6). Os efeitos menos expressivos associados ao aumento da pressão podem ser atribuídos à limitação do intervalo de pressão empregado, insuficiente para promover alterações relevantes no equilíbrio das reações envolvidas. O melhor desempenho foi obtido a 240 °C, 2.400 mL h⁻¹ g⁻¹ e 28 bar, alcançando uma seletividade de DME de 68%.

Tabela 4. Efeito da temperatura de reação para a amostra 6 CZA/ZSM-5 des a P = 28 bar e GHSV – 3600 mL.h⁻¹.g⁻¹

T (°C)	X _{CO2}	S _{CO}	S _{MeOH}	S _{DME}
240	17,7	26,8	9,0	64,2
260	32,4	26,2	9,8	64,0
280	35,7	33,0	11,3	55,6

Tabela 5. Efeito da velocidade espacial para a amostra 6 CZA/ZSM-5_dsc a T = 240°C e P = 28 bar

GHSV (mL h ⁻¹ g ⁻¹)	X _{CO2}	S _{CO}	S _{MeOH}	S _{DME}
2400	23,1	23,3	8,6	68,1
3600	17,7	26,8	9,0	64,2
7200	14,3	22,6	9,5	67,9
14400	8,4	21,3	10,0	68,7

Tabela 6. Efeito da pressão para a amostra 6 CZA/ZSM-5_dsc a T = 240°C e GHSV = 3600 mL.h⁻¹.g⁻¹

P (bar)	X _{CO2}	S _{CO}	S _{MeOH}	S _{DME}
28	17,7	26,8	9,0	64,2
40	18,2	23,4	8,9	67,7

Conclusões

Os resultados de caracterização demonstraram que a dessilicação da ZSM-5 promoveu a formação de mesoporos sem comprometer a estrutura cristalina da zeólita, tampouco influenciar significativamente o tamanho dos cristaltos de cobre. Testes catalíticos realizados com os catalisadores dessilicados revelaram que o catalisador 6CZA/ZSM-5_dsc apresentou desempenho catalítico superior, com maior

seletividade ao DME, em comparação com a amostra 4,5CZA/ZSM-5_dsc. Tal resultado pode ser atribuído à maior predominância de sítios ácidos fracos e médios nessa amostra.

A análise do efeito da dessilicação sobre o desempenho catalítico das amostras 6CZA/ZSM-5 e 6CZA/ZSM-5_dsc indicou que o processo de dessilicação favoreceu o aumento da seletividade ao DME, evidenciando a sinergia entre a modificação estrutural e as propriedades ácidas na otimização da rota de síntese desse composto. O catalisador 6CZA/ZSM-5_dsc apresentou seu melhor desempenho sob as condições de 240 °C, 2.400 mL h⁻¹ g⁻¹ e 28 bar, alcançando seletividade ao DME de 68%, valor superior aos reportados na literatura sob condições reacionais semelhantes. Esses resultados representam uma contribuição relevante para a superação de um dos principais desafios na conversão catalítica de CO₂.

Agradecimentos

Os autores deste trabalho agradecem a CAPES (Código de Financiamento 001), à Faperj (Processo: E-26/211.335/2021e ao CNPq (Processo: 407883/2022-3) pelo apoio financeiro.

Referências

1. M.H. Huang, H.M. Lee, K.C. Liang, C.C. Tzeng, W.H. Chen, *Int. J. Hydrogen Energy* **2015**, *40*, 13583–13593.
2. Xia, J. Gong, J. Yin, Z. Zhao, F. Tang, X. Guo, P. Liu, *J. Energy Inst.* **2023**, *109*, 101302.
3. J. Jiyuan, W. Wang, C. Chongyu, Z. Zeng, *J. Nat. Gas Chem.* **2005**, *14*, 287–292.
4. R. Singh, K. Tripathi, K.K. Pant, J.K. Parikh, *Fuel* **2022**, *318*, 123641.
5. García-Trenco, S. Valencia, A. Martínez, *Appl. Catal. A: Gen.* **2013**, *467*, 509–518.
6. Li, S., Meunier, T.F., Aouine, M., Farrusseng, D. J. *Catal.* **2015**, *332*, 25
7. X. Guo, J. Yin, S. Xia, J. Gong, J. He, F. Tang, P. Liu, *Fuel* **2024**, *364*, 131057.
8. B. Wang, N. Da Roit, M. Zimmermann, M. Boese, T. Zevaco, S. Behrens, *Catal. Sci. Technol.* **2024**, *14* (24), 7152–7162.
9. I.U. Din, M.S. Shaharun, M.A. Alotaibi, A.I. Alharthi, A. Naeem, *J. CO₂ Util.* **2019**, *34*, 20–33.
10. G. Bonura, S. Todaro, L. Frusteri, I. Majchrzak-Kucęba, D. Wawrzyńczak, Z. Pászti, F. Frusteri, *Appl. Catal. B Environ.* **2021**, *294*, 120255.
11. J. Ereña, J. Vicente, A.T. Aguayo, M. Olazar, J. Bilbao, A.G. Gayubo, *Appl. Catal. B Environ.* **2013**, *142*, 315–322.