

CONVERSÃO DIRETA DE CO₂ EM METANOL E DIMETIL ÉTER USANDO CATALISADOR Cu-Zn/HZSM-5 MODIFICADO COM CaO

Michael Lopes Mendes da Silva^{1*} Paulo Henrique Miranda de Farias¹ Eduardo Mendonça Magalhães Vital¹ Emilly Miranda Silva¹ Eliane Bezerra de Moraes Medeiros¹ Nelson Medeiros de Lima Filho¹

¹michael.lopes@ufpe.br – Universidade Federal de Pernambuco(UFPE).

Resumo/Abstract

RESUMO - Este trabalho investigou a hidrogenação do dióxido de carbono (CO₂) para produção de metanol e dimetil éter (DME), utilizando um catalisador de Cu-Zn suportado em HZSM-5 modificada com óxido de cálcio (CaO). A modificação do suporte com CaO aumentou sua basicidade, favorecendo a adsorção de CO₂ e a formação de metanol, enquanto os sítios ácidos da zeólita promoveram a desidratação do metanol em DME. A caracterização por difração de raios X (DRX) revelou a presença de fases cristalinas bem definidas, e a análise textural indicou que o catalisador possui uma estrutura mesoporosa, adequada para a difusão dos reagentes e produtos. Os ensaios catalíticos, realizados em reator de leito fixo sob diferentes condições de temperatura e pressão, mostraram uma conversão máxima de CO₂ de 19,9% a 240 °C e 30 bar. Nessa condição, a seletividade para DME foi de 57,32%, para metanol 40,64% e para metano 2,04%. Os resultados evidenciam que a combinação de propriedades ácidas e básicas do suporte favorece ambas as etapas reacionais, demonstrando o potencial do catalisador na valorização do CO₂.

Palavras-chave: dióxido de carbono, hidrogenação, óxido de cálcio, metanol, dimetil éter.

ABSTRACT – This work investigated the hydrogenation of carbon dioxide (CO₂) to produce methanol and dimethyl ether (DME) using a Cu-Zn catalyst supported on HZSM-5 modified with calcium oxide (CaO). The modification of the support with CaO enhanced its basicity, favoring CO₂ adsorption and methanol formation, while the acidic sites of the zeolite promoted methanol dehydration to DME. X-ray diffraction (XRD) analysis revealed well-defined crystalline phases, and textural analysis showed that the catalyst exhibits a mesoporous structure suitable for the diffusion of reactants and products. Catalytic tests performed in a fixed-bed reactor under different temperature and pressure conditions showed a maximum CO₂ conversion of 19.9% at 240 °C and 30 bar. Under this condition, the selectivity for DME reached 57.32%, methanol 40.64%, and methane 2.04%. These results demonstrate that the combination of acidic and basic properties in the support efficiently promotes both reaction steps, highlighting the catalyst's potential for CO₂ valorization.

Keywords: carbon dioxide, hydrogenation, calcium oxide, methanol, dimethyl ether

Introdução

Com o contínuo avanço do setor industrial e o crescente desenvolvimento econômico, a demanda por energia tem aumentado drasticamente ao longo dos anos, tornando-se um dos principais desafios globais. Essa expansão industrial, caracterizada pelo aumento da produção em massa, impulsiona a necessidade de suprir uma quantidade cada vez maior de energia para alimentar máquinas, equipamentos e processos produtivos em diversas áreas (1). No entanto, essa crescente demanda energética ainda é majoritariamente atendida por fontes

fósseis, como carvão, petróleo e gás natural, que, apesar de eficientes, são finitas e altamente poluentes. A queima desses combustíveis libera grandes volumes de gases de efeito estufa, contribuindo significativamente para o aquecimento global, a acidificação dos oceanos e as mudanças climáticas, além de causar impactos ambientais severos, como degradação do solo, contaminação hídrica e perda de biodiversidade (1-2). Diante desse cenário, torna-se urgente o desenvolvimento de tecnologias que possibilitem a redução das emissões de CO₂ e a utilização sustentável dos recursos energéticos. A hidrogenação do dióxido de carbono (CO₂) emerge como uma estratégia promissora, pois além de mitigar a emissão de gases de

efeito estufa, permite a conversão do CO_2 em produtos químicos de valor agregado, como o metanol (CH_3OH) e o dimetil éter (DME). O metanol é um composto versátil, amplamente empregado na indústria química para a produção de formaldeído, ácido acético, olefinas, além de ser um combustível alternativo promissor para aplicações marítimas e geração de energia (3-4). Já o DME, caracterizado por sua combustão limpa, baixa toxicidade e facilidade de armazenamento, é produzido por desidratação catalítica do metanol em presença de catalisadores ácidos sólidos, configurando-se como uma alternativa eficiente para combustíveis fósseis (2-4). Neste contexto, o presente trabalho foca no desenvolvimento e estudo de um catalisador bifuncional 15Cu-5Zn/HZSM-5 modificado com óxido de cálcio (CaO) para a conversão direta do CO_2 em metanol e DME via hidrogenação. A escolha dos elementos que compõem o catalisador é fundamentada em suas propriedades complementares: o cobre (Cu) e o zinco (Zn) são conhecidos por sua alta atividade na hidrogenação do CO_2 , favorecendo a formação do metanol; a zeólita HZSM-5 oferece sítios ácidos que promovem a desidratação do metanol em DME; e o CaO atua como modificador do suporte, potencializando a atividade catalítica e a seletividade, além de melhorar a estabilidade do sistema. Essa combinação visa otimizar a eficiência da conversão e ampliar a aplicabilidade do processo em condições industriais. Para alcançar esses objetivos, o trabalho compreende a preparação do catalisador $15\text{Cu-5Zn/HZSM-5-CaO}$, sua caracterização por técnicas como difração de raios X (DRX) e análise textural, e a avaliação do desempenho catalítico na reação de hidrogenação do CO_2 em diferentes temperaturas (220°C , 230°C e 240°C) e pressões (20, 25 e 30 bar). Os resultados obtidos contribuirão para o avanço no desenvolvimento de catalisadores sólidos ácidos bifuncionais, oferecendo uma rota sustentável para a valorização do CO_2 e a produção de combustíveis alternativos, alinhados às demandas ambientais e energéticas atuais.

Experimental

1 PREPARAÇÃO DO SUPORTE CATALÍTICO HZSM-5 MODIFICADO COM CaO

A zeólita comercial ZSM-5 (SAR= 24) foi adquirida da Sentex Industrial Ltda. As especificações encontram-se na Tabela 1. Para a obtenção da forma protonada (HZSM-5), a zeólita amoniacal foi seca em estufa a 110°C por 12 h e, em seguida, calcinada em mufla a 550°C por 6 h, com taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, seguindo procedimento semelhante ao descrito por (5).

Especificações	ZSM-5
SAR	23,81
Al_2O_3	6,6
SiO_2	92,6
Na_2O	0,05
Cristalinidade	100%

Tabela 1- Especificações da zeólita comercial ZSM-5.
FONTE: Autor (2025).

O CaO foi obtido a partir de cascas de ovos de galinha, as quais foram limpas, secas (105°C , 24 h), moídas em liquidificador, peneiradas ($<63\ \mu\text{m}$) e calcinadas inicialmente a 900°C por 3 h. Posteriormente, o material foi refluxado em água a 60°C por 6 h, seco (105°C , 24 h) e submetido à recalcinação final a 800°C por 3 h. A basicidade do CaO é uma característica fundamental para sua função na modificação do suporte, uma vez que ele apresenta forte afinidade por óxidos ácidos, como o CO_2 , favorecendo sua adsorção e ativação na superfície catalítica. Assim, a incorporação de CaO à zeólita HZSM-5 visa combinar os sítios ácidos da zeólita com sítios básicos proporcionados pelo CaO , promovendo um efeito bifuncional no suporte que pode aumentar a eficiência da hidrogenação do CO_2 .

A mistura do suporte modificado foi realizada mecanicamente em proporção 1:1 (50% m/m de HZSM-5 e 50% m/m de CaO) utilizando pistilo e almofariz, assegurando a homogeneidade da composição. Essa relação foi escolhida para um estudo inicial da influência do CaO sobre as propriedades estruturais e ácidas do suporte, bem como seu impacto na atividade catalítica. Proporções diferentes de CaO serão estudadas posteriormente.

1.2 PREPARAÇÃO DO CATALISADOR $15\text{Cu-5Zn/HZSM-5-CaO}$

O catalisador foi preparado por meio do método de impregnação úmida sucessiva, utilizando soluções aquosas de nitrato de cobre trihidratado (5,70 g) e nitrato de zinco hexahidratado (2,27 g), dissolvidas em 60 mL de água deionizada sob agitação vigorosa até a completa homogeneização. Em seguida, a solução metálica foi adicionada ao suporte HZSM-5 previamente impregnado com 50% em massa de óxido de cálcio (CaO), e a mistura resultante foi mantida sob agitação constante por 24 horas, permitindo a distribuição uniforme das espécies metálicas na superfície do suporte. Após a etapa de impregnação, o material foi submetido à secagem em estufa a 110°C por 24 horas. Por fim, o catalisador foi calcinado em mufla a 550°C durante 2 horas, promovendo a decomposição térmica dos precursores metálicos e a formação das fases ativas. A Figura 1 a seguir apresenta o fluxograma com todas as etapas envolvidas no processo de preparação do catalisador $15\text{Cu-5Zn/HZSM-5-CaO}$, desde a dissolução dos sais até a etapa final de calcinação.



Figura 1- Fluxograma da preparação do catalisador.

FONTE: Autor (2025).

1.3 CARACTERIZAÇÃO DO 15Cu-5Zn/HZSM-5-CaO

A Difração de Raios X (DRX) foi empregada para identificar as fases cristalinas e estimar o tamanho dos cristaltos do catalisador. As análises foram realizadas em um difratômetro Rigaku® Smartlab-SE, com radiação Cu K α ($\lambda = 1,54056$ Å), operando a 9 kW. Os difratogramas foram obtidos no intervalo de 2 θ de 5° a 80°, com passo de 0,02° e velocidade de varredura de 2°/min. Os experimentos foram conduzidos no LabRefino-LATECLIM (i-LITPEG/UFPE).

As propriedades texturais foram determinadas por fisissorção de N₂ a 77 K, utilizando um microporosímetro Quantachrome NOVA-2000. As amostras foram previamente tratadas a 300 °C sob vácuo por 3 h. As áreas específicas foram calculadas pelo método BET e a distribuição de poros pelo método BJH, a partir de isotermas obtidas na faixa de P/P₀ de 0,01 a 0,99.

1.4 AVALIAÇÃO DAS REAÇÕES CATALÍTICAS

As avaliações catalíticas foram realizadas em unidade reativa automatizada PID Microactivity-effi (Eng&Tech), Figura 2a, acoplada a um

cromatógrafo Agilent 7890A com detectores FID e TCD de acordo com a Figura 2b. Os testes ocorreram em reator tubular de aço inox SS316 (8,4 mm diâmetro interno, 286,9 mm comprimento), operando em leito fixo. Antes da reação, o catalisador foi reduzido a 450 °C por 3 h sob fluxo contínuo de H₂ (60 mL/min). Em seguida, a hidrogenação do CO₂ foi conduzida com mistura CO₂/H₂ (1:3) diluída em N₂, à velocidade espacial de 0,5 h⁻¹. A massa do catalisador foi de 0,5 g, diluída com 1,0 g de carvão de silício (SiC) para garantir melhor distribuição térmica e evitar aglomeração. As reações foram realizadas nas temperaturas de 220, 240 e 260 °C, sob pressões de 20, 25 e 30 bar. Antes de cada experimento, o sistema foi estabilizado por 2 h nas condições operacionais, assegurando equilíbrio térmico e reacional. A conversão de CO₂ e a seletividade para CH₃OH, DME e CH₄ foram calculadas com base nas áreas dos picos cromatográficos, conforme Equações 1 e 2:

$$\% \text{ Conversão CO}_2 = \frac{(\text{CO}_2 \text{ alimentado} - \text{CO}_2 \text{ residual}) \times 100\%}{\text{CO}_2 \text{ alimentado}} \quad (1)$$

$$\% \text{ Seletividade X} = \frac{X}{\text{total dos produtos}} \quad (2)$$

% Sendo X = CH₃OH, DME ou CH₄.

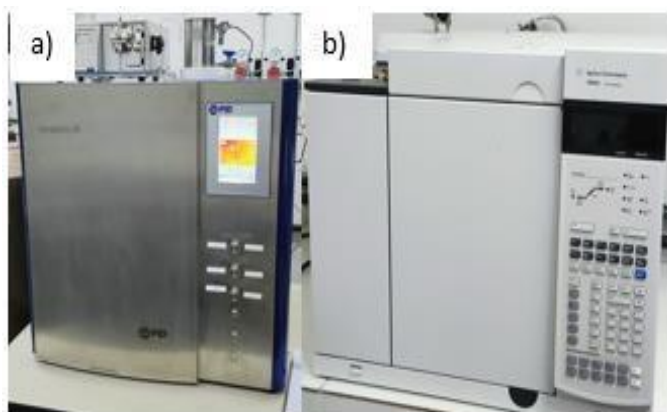


Figura 2- Unidade PID MICROACTIVITY – effi (a), conectada ao cromatógrafo (b). FONTE: Autor (2025).

Resultados e Discussão

2.1 CARACTERIZAÇÃO DO CATALISADOR

A caracterização estrutural do catalisador 15Cu-5Zn/HZSM-5-CaO foi realizada por difração de raios X (DRX), sendo o padrão apresentado na Figura 3.

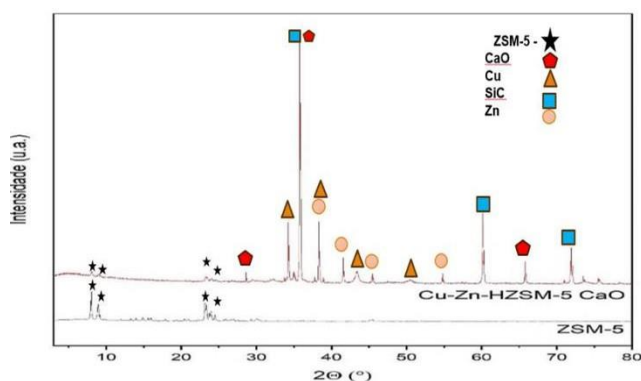


Figura 3- DRX do catalisador Cu-Zn-HZSM-5-CaO e ZSM-5. FONTE: Autor (2025).

O difratograma foi obtido após a última etapa de calcinação e posterior reação catalítica. Observam-se reflexões em 2θ de $7,9^\circ$ – $8,1^\circ$ e $23,0^\circ$ – $25,1^\circ$, atribuídas à estrutura cristalina tipo MFI, característica da zeólita ZSM-5, indicando a preservação da estrutura após a incorporação dos metais e modificação com CaO. Picos adicionais em $43,3^\circ$ e $50,4^\circ$ (2θ) são compatíveis com a presença de cobre metálico (Cu^0), enquanto o pico em $35,5^\circ$ pode ser atribuído à presença de óxidos presentes na estrutura. A intensidade acentuada deste pico também pode estar relacionada à

presença de SiC, utilizado como diluente térmico na reação.

A Figura 4 apresenta a isoterma de adsorção e dessorção de N_2 do catalisador 15Cu-5Zn/HZSM-5-CaO. Embora os dados incluam a faixa de baixas pressões relativas ($P/P_0 < 0,1$), observa-se um baixo volume de adsorção nessa região, o que pode limitar a interpretação da microporosidade do sistema e dificultar a aplicação precisa do modelo BET. Tal comportamento pode ser atribuído à possível obstrução dos microporos da ZSM-5 pela incorporação dos óxidos metálicos ou à formação de agregados durante a síntese. Ainda assim, o formato da isoterma, com histerese na faixa de pressões intermediárias, indica um perfil do tipo IV, característico de materiais mesoporosos, o que sugere modificações estruturais no suporte decorrentes da presença de CaO e da impregnação metálica. Tais características podem favorecer a difusão de moléculas reagentes e produtos ao longo da reação catalítica.

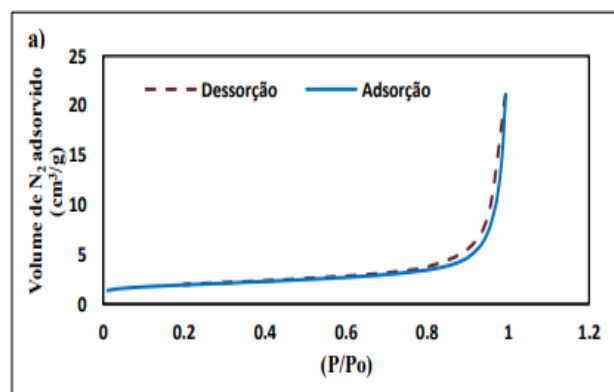


Figura 4 - Isotherma de fissorção do tipo IV referente ao catalisador 15Cu-5Zn/HZSM-5-CaO FONTE: Autor (2025).

A Tabela 2 apresenta os valores obtidos para a área superficial específica e o volume total de poros dos materiais HZSM-5, CaO e do catalisador 5Cu-15Zn/HZSM-5-CaO. Observa-se que a zeólita HZSM-5 apresenta área superficial de $419,32 \text{ m}^2/\text{g}$ e volume de poros de $0,59 \text{ cm}^3/\text{g}$, características compatíveis com sua estrutura microporosa. Por outro lado, o CaO exibe valores significativamente inferiores ($4,34 \text{ m}^2/\text{g}$ e $0,016 \text{ cm}^3/\text{g}$). Já o catalisador apresentou uma área superficial de $6,73 \text{ m}^2/\text{g}$ e um volume de poros de $0,028 \text{ cm}^3/\text{g}$, ambos consideravelmente reduzidos em relação à zeólita pura. Essa redução pode estar relacionada à obstrução parcial dos microporos da HZSM-5 durante o processo de impregnação metálica e à adição do CaO, além da possível

formação de aglomerados. Ainda assim, o valor do volume de poros do catalisador permanece superior ao do CaO isolado, indicando que parte da porosidade original do suporte foi preservada. Esses dados sugerem que, apesar da queda expressiva na área superficial, a presença de mesoporos residuais pode favorecer a difusão durante a reação catalítica.

	Área Superficial BET (m ² /g)	Volume total de poros (cm ³ /g)
HZSM-5	419,32	0,59
CaO	4,34	0,016
5Cu-15Zn/HZSM-5-CaO	6,7347	0,028

Tabela 2-Área superficial, volume e tamanho de poros dos suportes e catalisador. FONTE: Autor (2025).

2.2 AVALIAÇÕES CATALÍTICAS

A Figura 5 apresenta os resultados de conversão de CO₂ obtidos com o catalisador 15Cu-5Zn/HZSM-5-CaO em diferentes condições reacionais. Como esperado para reações de hidrogenação, a conversão aumentou com a elevação da temperatura e da pressão, alcançando melhor desempenho a 240 °C e 30 bar. Resultados semelhantes foram relatados por (8) ao utilizar catalisadores bifuncionais contendo Cu e Zn suportados em materiais ácidos.

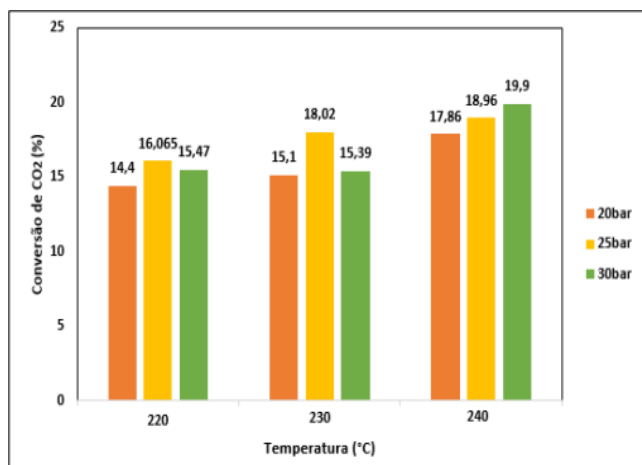


Figura 5- Efeito da temperatura e pressão na conversão de CO₂ Com o catalisador 15Cu-5Zn/HZSM-5-CaO. FONTE: Autor (2025).

A Figura 6 apresenta os resultados de conversão de CO₂ e seletividade para metanol, DME e metano a 240 °C, sob diferentes pressões. Observa-se que o aumento da pressão favorece

tanto a conversão de CO₂ quanto a formação de DME, evidenciando a atuação sinérgica entre os sítios metálicos, o CaO — que contribui para o aumento da concentração de CO₂ na superfície do catalisador — e os sítios ácidos da zeólita, responsáveis pela desidratação do metanol em DME. Esses resultados confirmam o bom desempenho bifuncional do catalisador.

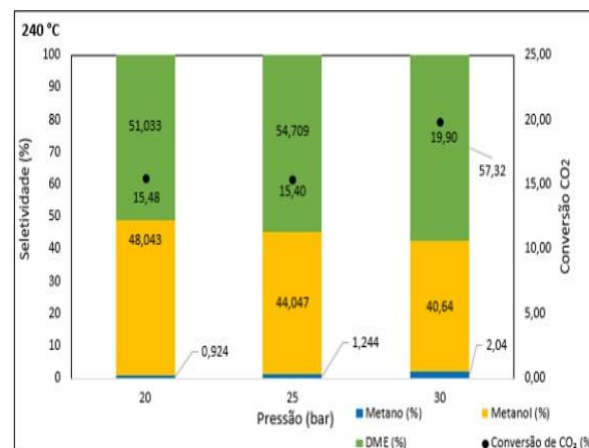


Figura 6- Efeito da pressão com temperatura 240°C sobre a seletividade dos produtos. FONTE: Autor (2025).

Apesar da área superficial relativamente baixa, a seletividade significativa para DME sugere que os sítios ácidos de Brønsted da HZSM-5 permanecem ativos, provavelmente devido à manutenção da estrutura cristalina da zeólita e à preservação parcial dos canais microporosos. Isso indica que o bloqueio de poros promovido pelo CaO não foi total, permitindo a atuação dos sítios ácidos localizados no interior da estrutura.

Além disso, a adição de CaO ao sistema exerce papel importante na captação de CO₂ e pode contribuir para a melhoria da dispersão metálica. No entanto, quando presente em excesso ou em contato direto com os canais da zeólita, o CaO pode neutralizar os sítios ácidos e promover o bloqueio parcial dos poros, o que pode justificar a leve redução observada na seletividade sob certas condições reacionais. Diante disso, estudos complementares serão conduzidos com diferentes proporções de óxido de cálcio no suporte, a fim de melhorar o desempenho catalítico e minimizar possíveis efeitos indesejáveis sobre a atividade catalítica.

Conclusões

O catalisador 15Cu-5Zn/HZSM-5-CaO apresentou estrutura predominantemente mesoporosa e fases cristalinas bem definidas, conforme indicado pelas análises de DRX. Nos

testes catalíticos, demonstrou desempenho bifuncional satisfatório, atingindo 19,90% de conversão de CO₂, com seletividade de 57,32% para DME e 40,64% para metanol. A baixa formação de metano (2,04%) é um indicativo positivo, evidenciando o direcionamento preferencial para produtos de maior interesse.

Apesar da área superficial relativamente baixa, os resultados de seletividade sugerem que os sítios ácidos da zeólita mantiveram sua atividade catalítica, o que pode estar relacionado à distribuição heterogênea do CaO no suporte. Como continuidade deste estudo, propõe-se avaliar diferentes proporções de CaO/HZSM-5, visando equilibrar a capacidade de adsorção de CO₂ com a preservação da acidez e da porosidade da zeólita, fortalecendo ainda mais a eficiência do sistema catalítico.

Agradecimentos

Agradeço à UFPE pelo suporte institucional. Ao Laboratório de Processos Catalíticos (LPC), meu grupo de pesquisa, expressei minha profunda gratidão aos orientadores pela orientação dedicada e aos colegas pela colaboração e constante troca de conhecimento ao longo desta jornada. Agradeço também ao LabRefino – LATECLIM (i-LITPEG/UFPE) e ao CETENE pelo apoio técnico e pelas análises, ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química (PPGEQ/UFPE) pela formação acadêmica, e ao Programa de Recursos Humanos PRH 30.1 pelo apoio financeiro.

Referências

- 1- Kanaani, M., Sedaei, B., Asadian-Pakfar, M., Gilavand, M., & Almahmoudi, Z. (2023). Development of multi-objective co-optimization framework for underground hydrogen storage and carbon dioxide storage using machine learning algorithms. *Journal of Cleaner Production*, 386, 135785.
- 2 - Jiang, Y., Wang, K., Wang, Y., Liu, Z., Gao, X., Zhang, J., & Yao, M. (2023). Recent advances in thermocatalytic hydrogenation of carbon dioxide to light olefins and liquid fuels via modified Fischer–Tropsch pathway. *Journal of CO₂ Utilization*, 67, 102321.
- 3- Francis, A., Ramyashree, M. S., Priya, S. S., Kumar, S. H., Sudhakar, K., Fan, W. K., & Tahir, M. (2022). Carbon dioxide hydrogenation to

methanol: Process simulation and optimization studies. *International Journal of Hydrogen Energy*, 47(86), 36418–36432.

- 4- Ren, S., Shoemaker, W. R., Wang, X., Shang, Z., Klinghoffer, N., Li, S., & Liang, X. (2019). Highly active and selective Cu–ZnO based catalyst for methanol and dimethyl ether synthesis via CO₂ hydrogenation. *Fuel*, 239, 1125–1133.
- 5- Ren, S., Shoemaker, W. R., Wang, X., Shang, Z., Klinghoffer, N., Li, S., & Liang, X. (2019). Highly active and selective Cu–ZnO based catalyst for methanol and dimethyl ether synthesis via CO₂ hydrogenation. *Fuel*, 239, 1125–1133.
- 6- De Carvalho, D. F. (2018). Hidrogenação catalítica de dióxido de carbono (CO₂) para síntese de metanol e dimetil éter utilizando catalisador sólido bifuncional. Dissertação de mestrado.