Ácido acético a partir de etanol e água: o papel do Al em catalisadores do tipo Cu/Zn/Al

Luciano H. Chagas1, Guilherme G. Gonzalez1, Bruna J.S. Bronsato1,2, Eugenio F. Souza1,Priscila C. Zonetti1, Liane M. Rossi3, Lucia G. Appel1\*

1 Divisão de Catálise, Biocatálise e Processos Químicos, Instituto Nacional de Tecnologia, Avenida Venezuela 82, 518, 20081-312, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

2 Departamento de Engenharia Química e de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rua Marquês de São Vicente, 225, Gávea, 22451-900, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

3 Instituto de Química, Universidade de São Paulo, Av. Prof. Lineu Prestes, 748, Cidade Universitária, 05508-000, São Paulo, SP, Brasil.

[\*lucia.appel@int.gov.br](mailto:*lucia.appel@int.gov.br)

Resumo/Abstract

RESUMO - O comportamento catalítico e as propriedades físico-químicas de catalisadores do tipo Cu/Zn/Alcontendo diferentes teores de Alforam investigados. Oobjetivo central foi definir o papel do Al quando o catalisador Cu/Zn/Al éempregadona obtenção de ácido acético a partir de etanol e água. De fato, a adição de Al ao catalisador CuZn provoca um significativo aumento na seletividade para ácido acético. Foi verificado que a adição do citado elemento ao catalisador CuZn resulta na formação de óxido misto de Zn(Al)O. Este composto gera com facilidade vacâncias de oxigênio promovendo desta forma as propriedades redox do catalisador. Assim, a adição de Al ao CuZn favorece a oxidação do acetaldeído a espécies acetato, que são precursoras do ácido acético. Foi observado também um aumento da acidez do catalisador contendo Al. Esta propriedade promove a adsorção do acetaldeído na superfície do catalisador e pode também contribuir para o aumento da seletividade a ácido acético.

*Palavras-chave: ácido acético, etanol, Cu/ZnO/Al2O3, redox, vacâncias de oxigênio.*

ABSTRACT - The catalytic behavior and physical-chemical properties of Cu/Zn/Al type catalysts containing different Al contents were investigated. The main objective was to define the role of Al of Cu/Zn/Al in obtaining acetic acid from ethanol and water. In fact, the addition of Al to the CuZn catalyst causes a significant increase in the selectivity to acetic acid. It has been found that the addition of Al to the CuZn catalyst results in the formation of mixed Zn(Al)O oxide. This compound easily generates oxygen vacancies, thus promoting the redox properties of the catalyst. The addition of Al to CuZn favors the oxidation of acetaldehyde to acetate species, which is the precursor of acetic acid. It was also observed the increase of the catalyst´s acidity when Al is added to CuZn. This property promotes the adsorption of acetaldehyde on the catalyst surface and might also contribute to the increase in acetic acid selectivity.

*Keywords: acetic acid, ethanol, Cu/ZnO/Al2O3, redox, oxygen vacancy.*

## Introdução

O ácido acético é um dos produtos/intermediários mais relevantes da Indústria Química. Ele é usado na produção de anidrido acético, monômero de acetato de vinila (VAM), ácido tereftálico (PTA) e outros compostos empregados na fabricação de plásticos, tintas, borrachas, detergentes, solventes e produtos farmacêuticos (1).

O processo de carbonilação do metanol, que utiliza catalisadores homogêneos, gera a maior parte do ácido acético consumido no mundo e emprega gás natural como matéria-prima. O alto consumo de energia, o uso de matéria-prima de origem fóssil, a degradação do catalisador e as dificuldades de separação e purificação do ácido acético ao final deste processo abrem caminho para buscas de novos processos de produção. Nesse sentido, de acordo com a literatura (2-5), o ácido acético pode ser gerado a partir da oxidação seletiva do etanol usando ar como agente oxidante. Altos rendimentos de ácido acético podem ser alcançados, porém, devem ser empregadas baixas concentrações de etanol em ar (4,3%), de forma a evitar sua combustão. Esta restrição torna improvável o uso desta tecnologia em escala industrial. Uma alternativa neste contexto se refere ao uso de água como agente oxidante, pois esta possibilita o uso de alta concentração de etanol no processo industrial. Nosso grupo vem trabalhando neste contexto empregando o catalisador a base de Cu, Zn e Al.

O catalisador Cu/ZnO/Al2O3 é um sistema usado industrialmente desde a década de 1970 na síntese do metanol e também na reação water gas shift (WGS) (6-10). É sabido que a redução deste catalisador promove uma forte interação metal suporte (SMSI). Esta promove a migração de nanopartículas de ZnO sobre a superfície do Cu0 (11,12). Estas nanopartículas contêm átomos de Cu, que promovem a geração de vacâncias de oxigênio e, consequentemente, propriedades redox (11,12).

Estudos anteriores do nosso grupo, referentes a obtenção de ácido acético a partir de etanol e água mostram que catalisadores a base de Cu/Zn/Al são promissores para a reação em questão (13). Estes sólidos apresentam seletividades da ordem de 50% em ácido acético e atividade moderada. O mecanismo proposto para esta reação envolve as seguintes etapas: inicialmente, o acetaldeído é gerado via desidrogenação na superfície do Cu0; a seguir, este aldeído é oxidado a acetato empregando oxigênio da rede cristalina do ZnO gerando vacâncias de oxigênio (Ov); então, a H2O se dissocia nas Ov recuperando o O da rede e gerando H2;finalmente o acetato se dessorve na forma de ácido acético.

Tendo em vista gerar informações que orientem a proposta de novos catalisadores e também o aprimoramento dos sistemas conhecidos, pretende-se definir o papel de cada componente do catalisador Cu/Zn/Al na reação de interesse. Neste trabalho o foco está voltado para o papel do Al do catalisador Cu/Zn/Alquando este é empregado na síntese do ácido acético a partir do etanol usando água como agente oxidante

## Experimental

*Síntese dos catalisadores*

Os catalisadores foram preparados por coprecipitação a partir de soluções aquosas dos seguintes sais: Cu(NO3)2, Zn(NO3)2, Al(NO3)3 e Na2CO3. As suspensões obtidas foram envelhecidas sob constante agitação durante 48h à temperatura ambiente. Então, os precipitados foram filtrados, lavados e secos à 110°C durante a noite. Por fim, esses precursores foram calcinados a 400°C por 4h sob fluxo de ar sintético (60 mLmin-1). O preparo prevê para todos os catalisadores quantidades iguais em massa de CuO e ZnO e diferentes de Al. Foram utilizadas (3, 6 e 10% em massa de Al2O3). Os catalisadores obtidos foram nomeados de acordo com essas quantidades, sendo, por exemplo, CuZnAl3 o catalisador contendo 3% de Al2O3.

*Caracterizações*

As áreas superficiais foram determinadas por fisissorção de N2, usando o método BET em um equipamento Micromeritics ASAP 2010. As amostras foram secas a 100ºC por 12h e tratadas a vácuo a 350ºC durante 4h. Então, o N2 foi adsorvido a -196ºC.

Os experimentos de dessorção a temperatura programada (TPD) de NH3 e de CO2 foram realizados utilizando um micro reator acoplado a um equipamento Autochem 2920 Micromeritics. Inicialmente, as amostras foram pré-tratadas com N2 a 150ºC durante 30 min a uma vazão de 40 mLmin-1. Em seguida foram reduzidas com 20% H2/N2 (50 mLmin-1) durante 1h a 300ºC. Por fim, as amostras foram purgadas com N2 até a temperatura ambiente.

A densidade de sítios ácidos foi determinada por TPD-NH3. A adsorção de 4% NH3/He ocorreu durante 1h a 25ºC, com fluxo de 20 mLmin-1. Em seguida a dessorção foi realizada com He a 80 mLmin-1, da temperatura ambiente até 300ºC (10ºCmin-1). Essa temperatura foi mantida por 30 min. Os perfis de dessorção foram normalizados a partir das massas das amostras e decompostos em curvas Gaussianas para quantificar sítios ácidos fracos, médios e fortes. A força dos sítios ácidos foi classificada considerando sítios fracos < 200 ºC, médios e fortes > 200ºC.

Os sítios básicos foram analisados por TPD-CO2. A etapa de adsorção foi realizada com fluxo de CO2 a temperatura ambiente durante 1h. A dessorção foi realizada com He a 50 mLmin-1, da temperatura ambiente até 300ºC (10 ºCmin-1). A força dos sítios básicos foi classificada considerando sítios fracos < 170 ºC, médios e fortes > 170 ºC.

As análises de TPD-H2O foram realizadas em um equipamento Micromeritics AutoChem 2920 e acompanhadas em um espectrômetro de massas Pfeiffer Vacumm Omni Star. As amostras foram colocadas em reatores de quartzo e pré-tratadas da seguinte forma: as amostras foram aquecidas até 150°C sob fluxo de He, permanecendo nesta temperatura por 1h. Em seguida, os sólidos foram aquecidos até 300°C sob o fluxo de 10% de H2/Ar, permanecendo 1h nesta temperatura. Para a adsorção, um saturador foi preenchido com 50 mL de água destilada 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. Uma vazão de 30 mLmin-1 de He foi utilizada para carregar o vapor de água gerado no sistema. A adsorção ocorreu a 40°C através de pulsos de água (20 pulsos e loop de 0,5 mL). Após os pulsos, as amostras foram expostas a uma vazão de 30 mLmin-1 de He por 30 min a 40°C para a dessorção das moléculas de H2O fracamente fisissorvidas. Na dessorção, as amostras foram aquecidas de 40°C até 300°C (10°Cmin-1) sob fluxo de 80 mLmin-1 de He, permanecendo por 1h a 300°C. Após a dessorção, o reator foi resfriado até 25°C e em seguida os catalisadores foram submetidos à análise de redução a temperatura programada (TPR) utilizando uma mistura 10%H2/Ar (50 mLmin-1) sob uma taxa de aquecimento de 10°Cmin-1, até 300°C.

Os experimentos de reação superficial em temperatura programada (TPSR) seguida de espectroscopia de massas (MS) foram realizados usando um reator de leito fixo acoplado a um espectrômetro de massas QMG 220 Prisma Plus da Pfeiffer Vacuum GmbH. As amostras foram secas a 150°C por 30 min sob fluxo de He (40 mLmin−1). Em seguida, foram reduzidas a 300°C por 1h sob fluxo de 20% H2/N2 (50 mLmin−1). A adsorção de etanol (TPSR-MS-etanol) foi conduzida a 25°C por 40 min usando um fluxo etanol/He (15 mLmin-1). O vapor de etanol foi gerado pela passagem de He por um saturador a 25°C. A dessorção do etanol foi realizada sob fluxo de He (80 mLmin−1) a 10°Cmin-1, de 30°C a 300°C. Os seguintes fragmentos foram continuamente monitorados por um espectrômetro de massa: m/z = 2 (hidrogênio), m/z = 18 (água), m/z = 26 (eteno), m/z = 28 (CO), m/z = 29 (acetaldeído), m/z = 31 (etanol), m/z = 44 (CO2), m/z = 45 (ácido acético), m /z = 58 (acetona) e m/z = 38 (propeno).. As intensidades desses fragmentos foram tratadas matematicamente para eliminar contribuições de mais de uma espécie.

Para os experimentos de TPSR-MS-CO2/H2, a adsorção de CO2 (20 mLmin-1) foi feita a 25°C durante 40 min. A dessorção foi realizada sob fluxo de H2 (40 mLmin−1) a 10°Cmin-1, de 30°C a 300°C. Os seguintes fragmentos foram continuamente monitorados por um espectrômetro de massa: m/z = 2 (hidrogênio), m/z = 18 (água), m/z = 28 (CO) e m/z = 44 (CO2). As intensidades desses fragmentos foram tratadas matematicamente para eliminar contribuições de mais de uma espécie.

As análises de difração de raios X (DRX) dos catalisadores foram realizadas com 40 kV e 40 mA em um difratômetro Bruker, modelo D8 Advance, equipado com fonte de radiação CuK (1,5406 Å) e filtro de níquel. Os difratogramas foram obtidos nas seguintes condições: passo de 0,02°, 0,5 s/passo, no intervalo de 2θ entre 10 e 85°.

A composição superficial dos catalisadores foi determinada a partir da espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS). A análise de XPS foi realizada em um instrumento SPECS, equipado com um analisador esférico PHOIBOS-150 e com fonte de raio X AlK (h = 1486,6 eV). A energia do C1s (284,6 eV) foi usada como referência. Os dados foram analisados no software Casa XPS.

*Testes catalíticos.*

Os catalisadores foram avaliados em um micro reator (PFR) nas seguintes condições padrão: 300°C, 1 atm, 0,15gEtOHgcat-1h-1 e C2H5OH:H2O:N2 na proporção 1:8:91 mol%, que correspondem a temperatura da reação, pressão da reação, velocidade espacial e composição da mistura reagente. Foram também realizados testes variando a temperatura e a velocidade espacial. O pré-tratamento foi o mesmo utilizado nos experimentos de TPD. Os produtos de reação foram analisados online a cada 27 min durante pelo menos 6h, usando um cromatógrafo GC Agilent HP6890 equipado com detectores FID e TCD. No caso dos catalisadores testados em isoconversão, a massa de catalisador foi alterada até atingir a conversão desejada (60%).

## Resultados e Discussão

A Tabela 1 mostra a performance dos catalisadores preparados. Todos os catalisadores são ativos nestas condições para a reação em estudo, alcançando conversões de etanol acima de 90%. Nota-se que o catalisador CuZn apresenta alta seletividade para acetaldeído, tendo acetona como segundo produto. Já a seletividade para ácido acético é baixa.

Quando o Al é introduzido na formulação de CuZn, a seletividade para ácido acético aumenta enquanto as seletividades para acetaldeído e acetona diminuem. Isso ocorre até 6% p/p de Al2O3 na composição (CuZnAl6). Para o catalisador CuZnAl10 ocorre uma inversão e a seletividade para o ácido acético diminui, enquanto a seletividade para acetaldeído aumenta. O comportamento dos catalisadores na reação parece seguir a mesma tendência de acidez destes materiais, como pode ser observado pelos resultados de TPD-NH3 (Tabela 2).

**Tabela 1.** Conversão de etanol (X), seletividade para acetaldeído (Sacet), ácido acético (SAA), acetona (Sacetona), CO2 (SCO2) e balanço de carbono (C) a 300°C, 1 atm e 0,15gEtOHgcat-1h-1.

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Amostra | X  % | Seletividades / % | | | | | C  % |
| Sacet | SAA | | Sacetona | SCO2 |
| *CuZn* | 93 | 48 | | 14 | 28 | 7 | 97 | |
| *CuZnAl3* | 97 | 37 | | 28 | 23 | 6 | 95 | |
| *CuZnAl6* | 98 | 31 | | **53** | 9 | 2 | 95 | |
| *CuZnAl10* | 99 | 41 | | 46 | 6 | 2 | 96 | |

**Tabela 2.** Área específica (SBET, m2g-1), número de sítios ácidos de força fraca (Af, µmolNH3g-1) e de força média + forte (AF, µmolNH3g-1), número de sítios básicos de força fraca (Bm, µmolCO2g-1) e força média + forte (BF, µmolCO2g-1). Valores obtidos nos TPD-NH3 eTPD-CO2, respectivamente.

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Catalisadores | SBET | Af | AF | Bf | BF |
| *CuZn* | 27 | 0 | 0 | 16 | 73 |
| *CuZnAl3* | 47 | 10 | 15 | 22 | 54 |
| *CuZnAl6* | 54 | 44 | 44 | 23 | 68 |
| *CuZnAl10* | 52 | 11 | 29 | 11 | 49 |

As condições experimentais foram variadas para observação do comportamento do catalisador CuZnAl6 (Figura 1 a e b). Com o aumento da temperatura a conversão de etanol aumenta e a seletividade para acetaldeído diminui, enquanto as seletividades para acetona e CO2 aumentam e a seletividade para ácido acético atinge o máximo em 300℃. Por outro lado, a diminuição da velocidade espacial provoca aumento da seletividade ao ácido acético até um certo limite no qual ela volta a cair, enquanto a seletividade para acetona aumenta. Como a síntese da acetona ocorre pela condensação de duas espécies acetato, o mesmo precursor do ácido acético, é possível sugerir que tempos de contato elevados promovam a formação de uma população grande destas espécies provocando a geração de acetona em detrimento do ácido acético. A diminuição da seletividade a acetaldeído com o aumento do tempo de contato mostra que este é de fato um intermediário da síntese do ácido acético.

Os testes catalíticos em isoconversão de 60% mostram que a introdução do Al aumenta consideravelmente a atividade do catalisador (Tabela 3). Pode-se observar que os catalisadores contendo maiores teores deste elemento (CuZnAl6 e CuZnAl10) atingem 60% de conversão de etanol com velocidades espaciais aproximadamente 10 vezes maiores que os demais catalisadores, sugerindo que estes catalisadores geram acetaldeído com muito mais facilidade. Vale salientar que os catalisadores com Al apresentam quase a mesma área específica (Tabela 2).

**Tabela 3.** Velocidades espaciais (SV), seletividades para acetaldeído (Sacet) e ácido acético (SAA) em isoconversão (60%) a 250°C e 1 atm.

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Catalisador | Sacet  % | SAA  % | SV  gEtOHgcat-1h-1 |
| *CuZn* | 75 | 15 | 0,15 |
| *CuZnAl3* | 75 | 12 | 0,27 |
| *CuZnAl6* | 81 | 9 | 1,51 |
| *CuZnAl10* | 85 | 6 | 1,51 |

**Tabela 4**. Quantidade de H2 gerado no TPD-H2O (A, µmolH2g-1) e área relativa de CO gerado no TPSR-CO2/H2 (B, u.a.).

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Catalisador | A | B |
| *CuZn* | 104 | 0,22 |
| *CuZnAl3* | 101 | 0,28 |
| *CuZnAl6* | **148** | **0,50** |
| *CuZnAl10* | 81 | 0,24 |

O mecanismo da reação de RWGS (reação reversa de deslocamento da água, CO2 + H2 → CO + H2O) é considerado por muitos autores como um mecanismo redox. Este pode ser descrito segundo as seguintes etapas: inicialmente, ocorre a deposição de um dos oxigênios do CO2 em uma Ov, formando CO; a seguir, o H2 elimina este O formando H2O e recuperando a Ov. No TPSR-CO2/H2 esta reação ocorre em transiente de temperatura e observa-se a formação de ambos, CO e H2O. Assim, os resultados são avaliados considerando que a quantidade de Ov disponível na superfície do catalisador é diretamente proporcional a quantidade de CO formada.

|  |  |
| --- | --- |
|  |  |

**Figura 1.** Testes para o catalisador CuZnAl6: (a) conversão e seletividades versus temperatura a 1 atm e 0,15gEtOHgcat-1h-1 (b) conversão e seletividades versus velocidade espacial a 300℃ e 1 atm.

O TPD-H2O é também usado para quantificar a concentração de Ov. Neste caso a H2O se dissocia nas vacâncias gerando H2. Assim, a quantidade de H2 gerada é proporcional ao número de vacâncias.

Desta forma, a quantidade de vacâncias presente na superfície dos catalisadores após um pré-tratamento (redução), foram analisadas via TPD-H2O e TPSR-CO2/H2 (Tabela 4). O primeiro experimento mostra que a quantidade de H2 gerada pela dissociação da água no catalisador CuZnAl6 é a maior do conjunto de catalisadores. Já o TPSR-CO2/H2 mostra que a quantidade de CO formada a partir da adsorção do CO2 também é significativamente maior para o catalisador CuZnAl6.

O DRX/Rietveld e o XPS do catalisador CuZnAl6 (oxidado) mostraram a formação de CuO e do óxido misto Zn(Al)O (14). No caso da amostra reduzida e passivada, foram observadas via DRX/Rietveld as seguintes fases: Cu0 e Zn(Al)O (14).

O Zn(Al)O é um óxido misto onde o Al3+ encontra-se substituindo o Zn2+ na rede cristalina do ZnO. Estes óxidos tendem a facilitar a formação de Ov. Assim, pode-se sugerir que a formação de Zn(Al)O no catalisador CuZnAl6facilita a formação de Ov promovendo as suas propriedades redox e consequentemente a oxidação do acetaldeído a ácido acético.

A geração de espécies acetato a partir do acetaldeído ocorre via mecanismo de Mars e Van Krevelen (MVK). De acordo com este mecanismo, o acetaldeído abstrai um O da rede cristalina do Zn(Al)O para formar espécies acetato (etapa lenta). Nesse sentido, o catalisador que libera o O com maior facilidade deve ser aquele que gera mais ácido acético. Os resultados obtidos por TPD-H2O e TPSR-CO2/H2 são proporcionais à quantidade de vacâncias geradas durante a redução do catalisador. Sendo assim, o catalisador que apresenta maiores quantidade de H2 ou CO formados é aquele que possui maior facilidade de gerar vacâncias e, consequentemente, maior labilidade dos oxigênios superficiais usados no mecanismo de MVK. De fato, o catalisador CuZnAl6 é o que apresenta o maior número de vacâncias e a maior seletividade para ácido acético.

Teores acima de 6% de Al2O3 resultam em queda nos valores gerados a partir das diversas técnicas de caracterização utilizadas (TPD-H2O, TPD-CO2, TPD-NH3 e TPSR-CO2/H2). Isso sugere a formação de uma fase amorfa contendo Al, que recobriria parte da superfície do catalisador fazendo com que todas essas medidas de superfície tenham seus valores diminuídos. O aprimoramento da técnica de preparação no sentido de minimizar a formação da fase isolada a base de Al pode levar a catalisadores com performance superior a descrita acima.

Traçando um paralelo entre os experimentos de caracterização e os testes catalíticos, pode-se sugerir então que a presença de alumínio, devido a sua acidez, poderia promover a adsorção de acetaldeído, evitando a dessorção e facilitando sua oxidação a espécies acetato, que dessorvem na forma de ácido acético. Além disso, a adição de Al até um certo limite facilita a formação de Ov conforme mostrado via TPD-H2O e TPSR-CO2/H2, promovendo desta forma as propriedades redox do catalisador e, consequentemente, favorecendo a oxidação do acetaldeído a ácido acético.

## Conclusões

A adição de Al ao catalisador CuZn provoca um significativo aumento na seletividade para ácido acético. Este comportamento deve estar associado ao aumento da acidez que promoveria a adsorção do acetaldeído na superfície do catalisador possibilitando a sua oxidação a acetato e posterior dessorção como ácido acético. Além disso, a adição de Al ao catalisador CuZn resulta na formação de Zn(Al)O. Este composto facilita a geração de Ov promovendo desta forma a oxidação do acetaldeído a acetato, precursor do ácido acético. Os resultados também sugerem que a partir de um certo valor de concentração de Al ocorre formação de um composto que recobre parcialmente a superfície do catalisador afetando uma série de propriedades relevantes deste sólido. Preparações que minimizem a formação deste composto de Al deverão ser muito promissoras para reação de interesse.

## Agradecimentos

Agradecemos o apoio do RCGI – Research Centre for Greenhouse Gas Innovation, localizado na Universidade de São Paulo (USP) e financiado pela FAPESP – Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (2014/50279-4 e 2020/15230-5) e Shell Brasil, e a importância estratégica do apoio dado pela ANP (Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis) através do incentivo regulatório de P&D. E à equipe técnica do Lacat/INT.

Referências

1. Acetic acid | spot and contract prices, market intelligence | ICIS.com, (n.d.). <https://www.icis.com/explore/commodities/chemicals/acetic-acid/>.
2. X. Li, E. Iglesia, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 9324–9330.
3. B. Jørgensen, S.B. Kristensen, A.J. Kunov-Kruse, R. Fehrmann, C.H. Christensen, A. Riisager, *Top. Catal.* **2009**, *52*, 253–257.
4. S. Letichevsky, P.C. Zonetti, P.P.P. Reis, J. Celnik, C.R.K. Rabello, A.B. Gaspar, L.G. Appel, *J. Mol. Catal. A Chem.* **2015**, *410*, 177–183J.
5. P.P.P. Reis, P.C. Zonetti, F.B. Passos, L.G. Appel, *Catal. Letters*, **2017**, *147*, 821–827.
6. I. Kroschwitz; A. Seidel in *Kirk-Othmer encyclopedia of chemical technology,* Wiley InterScience (Online service), **2004**.
7. M. Ginés., N. Amadeo, M. Laborde, C. Apesteguía, *Appl. Catal. A: Gen.* **1995**, *131*, 283–296.
8. P. Kowalik, K. Antoniak-Jurak, R. Bicki, W. Próchniak, P. Wiercioch, K. Michalska, *Int. J. Hydrog. Energy* **2019**, *44*, 913–922.
9. M. Behrens, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 14906 – 14908.
10. M.R. Gogate, *Pet. Sci. Technol.* **2019**, *37,* 671–678.
11. J.D. Grunwaldt, A.M. Molenbroek, N.-Y. Topsøe, H. Topsøe, B.S. Clausen, *J. Catal.* **2000**, 194, 452–460.
12. M. Behrens, F. Studt, I. Kasatkin, S. Kuhl, M. Havecker, F. Abild-Pedersen, S. Zander, F. Girgsdies, P. Kurr, B.-L. Kniep, M. Tovar, R.W. Fischer, J.K. Norskov, R. Schlogl, *Science* **2012**, *336*, 893–897.
13. G.G. Gonzalez, P.C. Zonetti, E.B. Silveira, F.M.T. Mendes, R.R. de Avillez, C.R.K. Rabello, F.M. Zotin, L.G. Appel, *J. Catal.* **2019**, 380, 343–351.
14. Trabalho “Descrevendo o papel do Al no catalisador Cu/ZnO/Al quando empregado na síntese do metanol a partir do CO2/H2” apresentado neste 22º CBCat.