]

Influência da fase cristalina do óxido de índio na hidrogenação de CO2 a metanol

Luís F. Bordini1, Camila P. Ferraz2, João M. A. R. de Almeida2, Eduardo F. Sousa-Aguiar1, Pedro N. Romano3\*

1Escola de Química, UFRJ, Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brasil, luisbordini@eq.ufrj.br; efalabella@eq.ufrj.br

*2Instituto de Química, UFRJ, Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brasil, cpferraz@iq.ufrj.br; j.monnerat@iq.ufrj.br 3Campus Duque de Caxias, UFRJ, Duque de Caxias, Rio de Janeiro, Brasil, pedro.romano@caxias.ufrj.br*

Resumo/Abstract

RESUMO –Embora possua dois polimorfos a temperatura ambiente (TA), cúbico (c-In2O3) e hexagonal (h-In2O3), a maioria dos trabalhos na literatura apenas explora as propriedades catalíticas da fase cúbica do In2O3 na hidrogenação de CO2 a metanol. Este trabalho desvenda a influência da fase cristalina sobre a reação e seus benefícios com relação às limitações reacionais (baixa conversão e a indesejada *RWGS)*. Para isso, cinco rotas sintéticas foram utilizadas: precipitação com NH4OH, precipitação com ureia, precipitação com ureia assistida por micro-ondas (MW), solvotérmica e hidrotérmica. O uso do micro-ondas reduziu o tempo de síntese de 23h para 3h, produzindo um catalisador com uma mistura de fases majoritariamente cúbica) que apresentou maior atividade e produtividade a metanol no teste catalítico. A mistura de fases pode estar relacionada a um maior número de defeitos na estrutura, o que favorece a formação de vacâncias de oxigênio (sítios catalíticos). Portanto, este trabalho utiliza a modificação da fase cristalina para desenvolver catalisadores ativos e estáveis de In2O3 para hidrogenação de CO2.

*Palavras-chave: hidrogenação, CO2, óxido de índio, metanol*

ABSTRACT – Despite having two polymorphs at room temperature (RT), cubic (c-In2O3) and hexagonal (h-In2O3), most reports in the literature only explore the cubic phase catalytic properties of indium oxide in the CO2 hydrogenation to methanol. This work unravels the crystal phase influence of In2O3 on the reaction and its benefits concerning the reactional limitations (low conversion and the undesired RWGS). For that, five synthetic routes were used: precipitation with NH4OH, precipitation with urea, precipitation with urea assisted by microwave, solvothermal and hydrothermal. Microwave usage reduced the synthesis time from 23 h to 3 h, producing a major cubic mixed-phase catalyst) which showed the highest activity and methanol productivity in the catalytic test. Phase mixing might be related to more structural defects that favor oxygen vacancy formation (active sites). Therefore, this work uses crystal phase engineering to develop active and stable In2O3 catalysts for CO2 hydrogenation.

*Keywords: hydrogenation, CO2, Indium oxide, methanol*

## Introdução

O efeito estufa agravado pela emissão contínua e excessiva de CO2 ameaça a estabilidade e perpetuação da bioesfera1. Fomentadas pela determinação de vários países de reduzir as emissões de CO2 e alcançar a neutralidade de carbono2, as tecnologias de captura e utilização cíclica de CO2 tem atraído bastante atenção3-5. Em particular, o uso de hidrogênio verde para a conversão de CO2 a metanol, método este que não só permite o armazenamento de energia renovável em um combustível líquido, como também é um importante método de utilização cíclica do CO2 6-8.

 A reação de hidrogenação de CO2 a metanol é exotérmica, em que baixas temperaturas propiciam a formação de metanol, mas dificultam a ativação do CO29. Em temperaturas maiores, a reação reversa de deslocamento gás-água (*reverse water gas shift, RWGS*) que é endotérmica ocorre de forma competitiva levando a redução acentuada da seletividade a metanol [24-26]*.* Desse modo, o desenvolvimento de um catalisador que eficientemente reduza a energia de ativação do CO2 e promova a síntese de metanol de forma seletiva em temperatura adequada é a chave para concretizar a aplicação industrial dessa reação.

Os catalisadores à base de cobre já foram amplamente investigados para essa reação7,11,12. Porém, eles são propensos ao amadurecimento de Ostwald e migração de partículas sob altas temperaturas. Esses fatores aliados a presença de água resultam na desativação do catalisador13,14. Metais nobres apresentam alta estabilidade e resistência à sinterização e ao envenenamento, sendo cotados como substitutos aos catalisadores à base de cobre. Metais como Ni, Rh, Re, Pd e Pt foram usados para a síntese de CH3OH, pois têm maior atividade na reação de hidrogenação. No entanto, a possibilidade de formação de metano numa reação de metanação ou de CO numa reação de RWGS faz com que catalisadores à base de metais nobres sejam muitas vezes bimetálicos ou apresentem promotores. 15,16.

Recentemente, catalisadores à base de óxidos metálicos foram investigados para hidrogenação de CO2 como alternativas aos catalisadores à base de metais de transição. Eles têm diferentes sítios ativos do que os catalisadores de metal tradicionais com diferentes mecanismos de reação. Por exemplo, soluções sólidas MaZrOx (Ma=Ga, Zn e etc)17,18 produzem metanol com alta seletividade, porém a baixa atividade limita a aplicação desses catalisadores18.

Dessa forma, o óxido de índio tem se mostrado altamente seletivo para a formação de metanol. Acredita-se que o CO2 é adsorvido e ativado nas vacâncias de oxigênio presentes na superfície do In2O3, as quais são ciclicamente geradas e aniquiladas inibindo a ocorrência de reações paralelas19. O In2O3 além de apresentar maior seletividade que Cu e metais nobres, também apresenta maior atividade que as soluções sólidas a base de óxido de zircônio.

O óxido de índio apresenta dois polimorfos a TA: cúbico e hexagonal. Porém, a maioria dos trabalhos na literatura explora a fase cúbica20-22 e pouco sobre o efeito da fase hexagonal e da mistura de fases na hidrogenação deCO2 foi relatado 23. Este trabalho mostra a influência da fase cristalográfica do In2O3 na reação de hidrogenação de CO2 a metanol e seu efeito sobre as limitações reacionais. Para tal, cinco rotas sintéticas foram aplicadas: precipitação com NH4OH, precipitação com ureia, precipitação com ureia assistida por micro-ondas, solvotérmica e hidrotérmica. Vale ressaltar que o uso do micro-ondas reduziu o tempo de síntese de 23 para 3 horas. Esses métodos de preparação produziram catalisadores com diferentes áreas superficiais e composição de fase de 100% cúbica a 100% hexagonal.

Portanto, este trabalho apresenta um estudo de fases para o desenvolvimento de um catalisador In2O3 ativo e estável para hidrogenação de CO2 a metanol. Além disso, vale ressaltar que o processo de produção de metanol pode ser alinhado ao processo MTG (*metanol-to-gasoline*) para produção de hidrocarbonetos verdes.

## Experimental

 Cinco rotas sintéticas foram utilizadas para a síntese de diferentes óxidos de índio:

*Precipitação com hidróxido de amônio (c-In2O3(área alta (AA)))*

 Baseado na metodologia de Gao *et al.24*, em uma reação típica, 12,2 g de In(NO3)3.xH2O foram dissolvidos em 50 mL de H2O e 140 mL de etanol. Como precipitante, uma solução 25% em peso de NH4OH em água foi misturada com 110 mL de etanol. A solução com o precursor de índio foi aquecida até 80 °C, em seguida a solução precipitante foi gotejada lentamente sob agitação constante. Ao término da adição do precipitante, a mistura permaneceu sob agitação a 80°C por 20 min. O precipitado foi, então, filtrado e lavado com água até alcançar pH 7. O precipitado passou por secagem a 70°C por 20 horas e foi calcinado a 300°C por 3 horas (3°C/min).

*Precipitação com ureia (h/c-In2O3)*

 Adaptando a metodologia de Vikanova *et al.25,* em uma reação típica, 8,25 g de In(NO3)3.xH2O foram dissolvidos em 130 mL de H2O. Esta solução foi aquecida até 92 °C, quando ureia em uma relação 10:1 ao mol de metal, foi adicionada. O sistema foi mantido sob agitação vigorosa a 92 °C por 6 h. Após esse período, o aquecimento foi desligado e a agitação mantida por 17 horas. O precipitado foi então filtrado e lavado com água até alcançar pH 7. O precipitado passou por secagem a 70°C por 20 horas e foi calcinado a 300°C por 3 horas (3°C/min).

*Precipitação com ureia assistida por micro-ondas (c/h-In2O3)*

 Adaptando a metodologia de precipitação com uréia, em uma reação típica, 4,45 g de In(NO3)3.4,5H2O foram dissolvidos em 70 mL de H2O e mantidos sob agitação por 15 min à TA. Em seguida a uréia em uma relação 10:1 ao mol de metal foi adicionada. A solução foi colocada no *Microwave Synthesis Reactor/Discover 2.0/CEM* a 95°C por 3 horas, 300 W de potência, 900 rpm e pressão autógena. O precipitado foi, então, filtrado e lavado com água até alcançar pH 7. O precipitado passou por secagem a 70°C por 20 horas e foi calcinado a 300°C por 3 horas (3°C/min).

*Solvotérmico (h-In2O3)*

 Seguindo a metodologia de Shi *et al.23*, em uma reação típica, 2,28 g de In(NO3)3.4,5H2O foram diluídos em 32 mL de H2O, em seguida 63 mL de etanol foram adicionados. Sob agitação vigorosa, 105 mL de etileno glicol foram gotejados lentamente na solução precursora. A suspensão pastosa resultante foi colocada em uma autoclave e mantida a 180°C por 24 horas. O precipitado foi, então, filtrado e lavado com água. O precipitado passou por secagem a 70°C por 20 horas e foi calcinado a 500°C por 2 horas (3°C/min).

*Hidrotérmico (c-In2O3(área baixa (AB)))*

 Seguindo a metodologia de Shi *et al.23*, em uma reação típica, 2,34 g de In(NO3)3.4,5H2O foram diluídos em 200 mL de água. A essa solução foi gotejada lentamente uma solução de NH4OH (25% p/p) até que o pH 9 fosse atingido pH 9. A suspensão pastosa resultante foi colocada em uma autoclave e mantida a 180°C por 24 horas. O precipitado foi, então, filtrado e lavado com água. O precipitado passou por secagem a 70°C por 20 horas e foi calcinado a 500°C por 2 horas (3°C/min).

*Caracterização dos catalisadores*

 A análise de difração de Raio-X (DRX) foi realizada em um equipamento *Aeris-Malvern Panalytical* (Cu K$α$, $λ=0,15405 nm$). A Fisissorção de N2 foi feita em um equipamento *Micromeritics Tristar 3000* operando a 77 K, o pré-tratamento foi realizado a 300°C por 20 horas. Os experimentos de redução a temperatura Programada (TPR) foram realizadas em um analisador *Micromeritics AutoChemII 2920* equipado com um detector de condutividade térmica (TCD), o pré-tratamento consistiu em pré-aquecer 50 mg de amostra sob fluxo de argônio (60 mL/min) a 150 °C por uma hora, seguido do resfriamento até 50 °C. A análise foi realizada de 50 °C até 700 °C com taxa de aquecimento de 5°C/min com 30 ml/min de uma mistura 5% H2/Ar. As Microscopias Eletrônicas de Varredura foram realizadas em um microscópio *JEOL JSM 7100F.*

*Teste catalítico*

Os testes catalíticos foram realizados em uma unidade de avaliação contínua, PID Eng. & Tech. (modelo Microactivity Effi). O reator foi preenchido com 0,335 g de catalisador e 0,665 g de SiC. A etapa inicial das reações consistiu em um pré-tratamento *in situ* dos catalisadores realizado a pressão atmosférica com 50 mL/min de N2 por 1 hora e 400 °C. Foi utilizada uma mistura gasosa reagente de H2/CO2/N2 (72/24/4) a uma vazão de 75 ml/min, resultando em uma velocidade espacial horária mássica (*weight hourly space velocity – WHSV*) de 9000 mL.h-1.gcat-1. A pressão reacional foi de 50 bar e as temperaturas avaliadas foram 350, 325, 300, 275 e 250 °C. O efluente gasoso do reator foi quantificado por meio de um cromatógrafo gasoso Shimadzu modelo GC 2012 Pro. Este cromatógrafo está em linha com a unidade de avaliação catalítica. Desse modo, a fração de produtos gasosos foi continuamente circulada na válvula de amostragem de gás conectada diretamente à saída da unidade. Um dos loops de amostra direciona o gás para uma coluna Carboxen 1010 PLOT (30 m, 0,32 mm) com um detector TCD (*thermal conductivity detector*), com a finalidade de separar e quantificar o N2, H2, CO e CO2 efluentes do reator. O outro loop, por sua vez, direciona a amostra para uma coluna SULPEL-Q PLOT (30 m, 0,32 mm) com detector FID (*flame ionization detector*) para separar e quantificar o metano e metanol formados na reação

## Resultados e Discussão

*Caracterização dos catalisadores*

Os catalisadores sintetizados foram caracterizados por DRX como mostra a Figura 1. O óxido de índio cúbico apresenta picos de difração nos ângulos 2θ = 21.5, 30.6, 35.5, 37.7, 39.9, 41.9, 43.8, 45.7, 49.5, 51.0, 52.8, 56.1, 59.2, 60.7, 62.3, 63.7 e 68.2° correspondentes aos planos cristalinos (211), (222), (400), (411), (420), (332), (422), (431), (521), (440), (433), (611), (541), (622), (631), (444) e (633), respectivamente (JCPDS 06-0416),. Além disso, picos característicos do óxido de índio hexagonal estão localizados em 22.4, 31.0, 32.6, 37.2, 37.6, 40.4, 45.7, 50.3, 52.5, 54.1, 57.3, 58.6, 64.6 e 68.4° e podem ser indexados aos planos (012), (104), (110), (006), (113), (202), (024), (116), (122), (018), (214), (300), (208) e (220) do h-In2O3 (JCPDS 22-0336). Na Tabela 1 está disponível o percentual das fases cristalinas em cada um dos catalisadores sintetizados calculado pelo refinamento de Rietveld. Com isso, podemos ver que foram obtidos catalisadores com as fases puras pelas rotas de precipitação com amônio (cúbico puro) e solvotérmico (hexagonal com um pequeno percentual de cúbico). Já as misturas de fase foram obtidas pelas rotas de precipitação com uréia assistida por micro-ondas (mistura majoritária cúbica, denominada c/h-In2O3) e precipitação com uréia (mistura majoritária hexagonal, denominada h/c-In2O3). A rota hidrotérmica também gerou um material 100% cúbico.

**Figura 1.** Difratograma dos catalisadores In2O3: c/h-In2O3 (Precipitação com ureia assistida por micro-ondas), h/c-In2O3 (Precipitação com ureia), c-In2O3 (Precipitação com hidróxido de amônio) e h-In2O3 (Solvotérmico)

Na Tabela 1, também podemos ver a área específica calculada pela metodologia BET da análise de fisissorção de nitrogênio. Foram obtidos catalisadores com fase cúbica pura com duas áreas distintas. Em vista disso, o catalisador obtido pela precipitação com amônio foi denominado c-In2O3 AA (área alta) e o obtido pela rota hidrotérmica foi denominado c-In2O3 AB (área baixa). Desse modo, os catalisadores c-In2O3 (AB), h/c-In2O3 e h-In2O3 apresentaram áreas semelhantes entre si e inferiores às áreas dos catalisadores c-In2O3 (AA) e c/h-In2O3, os quais apresentaram área mais elevada. Os dados mostram que os métodos de síntese foram cruciais na formação das diferentes fases de óxido de índio. De acordo com a literatura, a fase formada depende da espécie de índio gerada na etapa de preparo26. In(OH)3 amorfo ou em nanocristalitos tendem a gerar a fase cúbica, enquanto InOOH ou seu hidrato bem cristalino levam a formação da fase hexagonal após calcinação26. Difratogramas obtidos dos catalisadores pré-calcinação confirmam tal afirmativa (Figura 2) em que In(OH)3, InOOH ou a mistura das espécies foram observadas. Nesse caso, a velocidade em que os íons HO- são adicionados e o precursor de In utilizado interferem na formação das diferentes espécies. Por isso, o uso de uma base forte como NH4OH na hidrólise do nitrato de índio e o processo hidrotérmico levaram à formação de In(OH)3 e consequentemente de c-In2O3. Já na decomposição da ureia, que leva a uma liberação mais controlada dos íons HO-, e a diminuição da água no processo solvotérmico levaram à formação do InOOH e consequentemente de h- In2O3.



**Figura 2.** Difratograma dos precursores dos catalisadores In2O3 pré-calcinação: c/h-In2O3 (Precipitação com ureia assistida por micro-ondas), h/c-In2O3 (Precipitação com ureia), c-In2O3 (Precipitação com hidróxido de amônio) e h-In2O3 (Solvotérmico)

**Tabela 1.** Área específica calculada pela metodologia BET e proporção de fases cristalinas calculadas pelo refinamento de Rietveld

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
|  Amostra | Método | SBET (m2/g) | Fase Cúbica (%) |  Fase Hexagonal (%) |
| c/h-In2O3  | Ppt uréia-MWa | 116 | 62,9 | 37,1 |
| c-In2O3 (AA)  | Ppt NH4OHb | 140 | 100 | 0,0 |
| c-In2O3 (AB) | Hidrotérmicoc | 46 | 100 | 0,0 |
| h-In2O3  | Solvotérmicod | 27 | 7,8 | 92,2 |
| h/c-In2O3  | PPt uréiae | 38 | 21,9 | 78,1 |

aPrecipitação com ureia assistida por micro-ondas, bPrecipitação com NH4OH, cHidrotérmico, dSolvotérmico e ePrecipitação com ureia

Os diferentes métodos sintéticos também afetaram a morfologia dos óxidos formados como mostram as microscopias eletrônicas de varredura dos cinco catalisadores sintetizados (Figura 3). As Figuras 3A e 3B mostram que os catalisadores majoritariamente compostos pela fase hexagonal apresentam uma morfologia laminar com textura porosa. A mistura da fase hexagonal com a cúbica no catalisador h/c-In2O3 resulta na presença de grãos aglomerados nessas lâminas. Já na fase majoritariamente cúbica são observados bastonetes, sendo parte deles formados por lâminas (Figura 3C). Já os catalisadores de fase cúbica pura, Figuras 3D e 3E, apresentaram morfologia semelhante de grãos aglomerados. Nesse caso, a morfologia é a mesma independente da variação de área nos catalisadores c-In2O3(AA) e c-In2O3(AB).



**Figura 3.** Microscopias eletrônicas de varredura dos catalisadores sintetizados. a) h-In2O3 b) h/c-In2O3 c) c/h-In2O3 d) c-In2O3 (AA) e) c-In2O3 (AB).

A redutibilidade do In2O3 também foi avaliada para os catalisadores com diferentes fases (Figura 4) pela análise de TPR de H2. É possível observar que há um deslocamento dos perfis de redução entre os óxidos de índio analisados. Shi et al.23associam o primeiro pico à redução superficial do óxido, relacionada a formação de vacâncias de oxigênio. Os pontos de máximo dos picos de redução dos h-In2O3, c-In2O3(AA), c/h-In2O3 e h/c-In2O3 estão em 196 ºC, 193 ºC, 235 ºC e 250 ºC, respectivamente. Com isso, podemos ver que as proporções das fases cristalinas presentes no catalisador alteram a redutibilidade da superfície de In2O3, podendo impactar diretamente no processo de formação das vacâncias de oxigênio. O aumento da intensidade do sinal a partir de temperaturas próximas a 320 °C está associado a redução do bulk do catalisador, que mostrou ser na mesma faixa de temperatura para todos analisados.

*Avaliação catalítica*

Os catalisadores de In2O3 com diferentes fases foram testados na reação de hidrogenação de CO2 em um reator continuo utilizando uma mistura H2/CO2/N2 = 72/24/4, WHSV = 9000 mL.min-1, P = 50 bar e T = 350 °C.



**Figura 4.** Perfis de TPR de H2 dos catalisadores sintetizados.

Na Figura 5 podemos ver os valores de conversão e seletividade a metanol, CO e CH4. As seletividades a metanol e CO possuem um comportamento contrário, no qual uma seletividade aumenta em detrimento da outra, já que a formação de metanol e a *RWGS* são reações paralelas com variações de entalpia opostas. As conversões de CO2 variaram entre 8% (h-In2O3) e 17% (c-In2O3(AA)). As maiores conversões foram obtidas para a fase cúbica e seguiram a ordem de conversão: c-In2O3(AA) > c-In2O3(AB) > c/h-In2O3 > h/c-In2O3 > h-In2O3. Numa primeira análise seria possível afirmar que os catalisadores contendo a fase cúbica seriam mais ativos que os catalisadores contendo a fase hexagonal. Porém, a grande diferença na área dos catalisadores poderia indicar uma relação da atividade com a área específica. O catalisador c-In2O3(AB) de área específica comparável a h/c-In2O3 e h-In2O3 foi então preparado e testado. Isso permitiu afirmar que de fato a fase cúbica propicia maior atividade que a fase hexagonal sendo a atividade da fase mista h/c com valor intermediário (c-In2O3(AB) > h/c-In2O3 > h-In2O3). No entanto, os valores de seletividade a metanol seguiram um comportamento de vulcão em que a maior seletividade foi obtida para o catalisador h/c-In2O3. Nesse caso, o aumento na conversão de CO2 para os catalisadores contendo a fase cúbica foi acompanhada do favorecimento da RWGS (> SCO). Já para o catalisador h/c-In2O3, a formação do metanol foi mais favorecida apesar da menor conversão. E o catalisador contendo a fase hexagonal pura apresentou valor de seletividade a metanol comparável aquele obtido com a fase cúbica (c-In2O3(AB)) mas com menor conversão. Todos os catalisadores apresentaram baixa seletividade a metano, (máximo 3,5%), o que é positivo uma vez que a reação de metanação é indesejada.



**Figura 5.** Conversão e seletividade a metanol, CO e CH4 obtidos na avaliação catalítica dos catalisadores sintetizados. Condições reacionais: 350°C, 50 bar e 9000 mL.g-1.h-1

A Figura 6 relaciona a produtividade de metanol com a temperatura reacional obtida na avaliação catalítica dos catalisadores sintetizados. Isso porque em temperaturas mais baixas a formação do metanol é favorecida, mas a conversão é baixa; enquanto em temperaturas maiores a formação de CO é favorecida ainda que a conversão aumente. Mesmo que o aumento da temperatura reduza a seletividade a metanol, a produtividade de metanol é favorecida pelo ganho de atividade em temperaturas maiores. Por isso, a produtividade de metanol aumenta com a temperatura para todos os catalisadores. A exceção se dá para o catalisador c-In2O3(AB),no qual a variação na temperatura reacional de 325°C para 350°C, propicia um ganho expressivo na seletividade a CO (de 55% para 75%), o que resulta na queda de produtividade a metanol.

A fase cúbica aparentemente tem um papel importante na atividade do In2O3 para a hidrogenação de CO2. Isso porque a produtividade de metanol apresenta valor máximo a 350 °C para c/h-In2O3 mas o valores para c-In2O3 (AA), c-In2O3 (AB) e h/c-In2O3 não são muito diferentes. Ainda é possível observar uma elevada produtividade de metanol para o catalisador c-In2O3(AB) a 325 °C, o que possibilita a aplicação desse catalisador em uma temperatura mais baixa com grande eficiência. Considerando que o processo de produção de metanol pode ser alinhado ao processo *metanol-to-gasoline* para produção de hidrocarbonetos verdes, temperaturas maiores são mais desejáveis. Por isso, o catalisador c/h-In2O3 a 350 °C deve ser melhor sucedido.



**Figura 6.** Produtividade de metanol pela temperatura reacional obtida na avaliação catalítica dos catalisadores sintetizados. Condições reacionais: 50 bar e 9000 mL.g-1.h-1

## Conclusões

A partir desse trabalho foi possível observar como a rota sintética para o óxido de índio tem influência direta na fase cristalina bem como na morfologia e área específica dos catalisadores. Além disso, a fase cúbica e a mistura majoritariamente cúbica aparentam a maior produtividade de metanol além de serem os mais ativos. Isso pode estar relacionado ao maior número de defeitos na estrutura que favorece a formação de vacâncias de oxigênio. Portanto, esse estudo apresenta a influência da fase cristalográfica do óxido de índio na hidrogenação de CO2 a metanol enaltecendo o potencial desse óxido como um catalisador ativo e estável. Além disso, vale ressaltar que o processo de produção de metanol pode ser alinhado ao processo *metanol-to-gasoline* para produção de hidrocarbonetos verdes.

## Agradecimentos

## O trabalho de microscopia eletrônica foi realizado com o microscópio JEOL JSM 7100F do LaMAR/CAIPE - UFF, Niterói. Os autores agradecem ao ISI B&F – SENAI/CETIQT pelo suporte com as análises de DRX. O presente trabalho foi realizado com apoio do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq).

## Referências

1. Boot-Handford M.E., Abanades J.C., Anthony E.J., Blunt M.J., Brandani S., Mac Dowell N., Fernández J.R., Ferrari M.-C., Gross R., Hallett J.P., et al. *Energy Environ. Sci*. **2014**;7:130–189.
2. Liu Z., Deng Z., He G., Wang H., Zhang X., Lin J., Qi Y., Liang X. *Nat. Rev. Earth Environ*. **2021**;3:141–155.
3. Castro S., Albo J., Irabien A. *ACS Sustain. Chem. Eng*. **2018**;6:15877–15894.
4. Mikulčić H., Ridjan Skov I., Dominković D.F., Wan Alwi S.R., Manan Z.A., Tan R., Duić N., Hidayah Mohamad S.N., Wang X. *Renew Sust. Energ. Rev*. **2019**;114:109338.
5. Reis Machado A.S., Nunes da Ponte M. *Curr. Opin. Green Sustain. Chem*. **2018**;11:86–90.
6. Ren M., Zhang Y., Wang X., Qiu H. *Catalysts*. **2022**;12:403.
7. Murthy P.S., Liang W., Jiang Y., Huang J. *Energy Fuels*. **2021**;35:8558–8584.
8. Bowker M. *ChemCatChem*. **2019**;11:4238–4246.
9. Wang J., Zhang G., Zhu J., Zhang X., Ding F., Zhang A., Guo X., Song C. *ACS Catal*. **2021**;11:1406–1423.
10. Poerjoto A.J., Ashok J., Dewangan N., Kawi S. *J. CO2 Util*. **2021**;47:101498.
11. Frusteri L., Cannilla C., Todaro S., Frusteri F., Bonura G. *Catalysts*. **2019**;9:1058.
12. Din I.U., Shaharun M.S., Naeem A., Tasleem S., Johan M.R. *J. CO2 Util*. **2017**;21:145–155.
13. Fichtl M.B., Schlereth D., Jacobsen N., Kasatkin I., Schumann J., Behrens M., Schlögl R., Hinrichsen O. *Appl Catal. A-Gen*. **2015**;502:262–270.
14. Sun J.T., Metcalfe I.S., Sahibzada M. *Ind. Eng. Chem. Res*. **1999**;38:3868–3872.
15. Wang W., Wang S., Ma X., Gong J. *Chem. Soc. Rev.* **2011**;40:3703–3727.
16. Porosoff M.D., Yan B., Chen J.G. *Energy Environ. Sci*. **2016**;9:62–73.
17. Sha F., Tang C., Tang S., Wang Q., Han Z., Wang J., Li C. *J. Catal*. **2021**;404:383–392.
18. Lee K., Anjum U., Araújo T.P., Mondelli C., He Q., Furukawa S., Pérez-Ramírez J., Kozlov S.M., Yan N. *Appl. Catal. B*. **2022**;304:120994.
19. Ye J.Y., Liu C.J., Mei D.H., Ge Q.F. *ACS Catal*. **2013**;3:1296–1306.
20. Sun K., Fan Z., Ye J., Yan J., Ge Q., Li Y., He W., Yang W., Liu C.-j*. J. CO2 Util*. **2015**;12:1–6.
21. Martin O., Martin A.J., Mondelli C., Mitchell S., Segawa T.F., Hauert R., Drouilly C., Curulla-Ferre D., Perez-Ramirez J. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2016;55:6261–6265.
22. Sun K., Rui N., Zhang Z., Sun Z., Ge Q., Liu C.-J. *Green Chem*. **2020**;22:5059–5066.
23. Shi Z., Tan Q., Wu D. *Ind. Eng. Chem. Res*. **2021**;60:3532–3542.
24. Gao, P., Li, S., Bu, X. et al. *Nature Chem*. **2017**;9:1019–1024.
25. Vikanova, K., Redina, E., Kapustin, G., Nissenbaum, V., Mishin, I., Kostyukhin, E., & Kustov, L. *Ceramics International*.**2020;**9:13980-13988.
26. Yu, Dabin, Debao Wang, and Yitai Qian. *Journal of Solid State Chemistry*.**2004**;4-5:1230-1234.