

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO
ESCOLA DE QUÍMICA

Ana Flávia Martins Rodrigues



**AVALIAÇÃO DE PRODUTOS QUÍMICOS OBTIDOS A
PARTIR DA CONVERSÃO DE CO₂**

RIO DE JANEIRO

2024

ANA FLÁVIA MARTINS RODRIGUES

**AVALIAÇÃO DE PRODUTOS QUÍMICOS OBTIDOS A PARTIR DA CONVERSÃO
DE CO₂**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Químico Industrial.

Orientador(es): Luana Barros Furtado – D.Sc.
Maria José O. C. Guimarães – D.Sc.
Carolina Paz Garin – D.Sc.

Rio de Janeiro

2024

CIP - Catalogação na Publicação

R696a Rodrigues, Ana Flávia Martins
AVALIAÇÃO DE PRODUTOS QUÍMICOS OBTIDOS A PARTIR
DA CONVERSÃO DE CO₂ / Ana Flávia Martins Rodrigues.
-- Rio de Janeiro, 2024.
76 f.

Orientadora: Luana Barros Furtado.
Coorientadora: Maria José O. C. Guimarães.
Trabalho de conclusão de curso (graduação) -
Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de
Química, Bacharel em Química Industrial, 2024.

1. CO₂. 2. Conversão catalítica. 3. Derivados
químicos. I. Furtado, Luana Barros, orient. II.
Guimarães, Maria José O. C., coorient. III. Título.

Gerar a página da ficha catalográfica em <http://fichacatalografica.sibi.ufrj.br/> e substituir esta página por ela, no documento final.

Se o documento vier a ser impresso, esta página deverá ser impressa no verso da anterior (folha de rosto).

ANA FLÁVIA MARTINS RODRIGUES

**AVALIAÇÃO DE PRODUTOS QUÍMICOS OBTIDOS A PARTIR DA CONVERSÃO
DE CO₂**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à
Escola de Química da Universidade Federal do
Rio de Janeiro, como parte dos requisitos
necessários à obtenção do grau de Químico
Industrial.

Aprovado por:

Eliana Mosse Alhadeff, DSc, (DEB/EQ/UFRJ)

Juliana Oliveira Pereira, DSc, (DPO/EQ/UFRJ)

Orientado por:

Luana Barros Furtado, DSc, (DPO/EQ/UFRJ)

Maria José O. C. Guimarães, DSc, (DPO/EQ/UFRJ)

Carolina Paz Garin, DSc, Coppe/UFRJ

Fevereiro de 2024

*Dedicado ao meu padrinho, Leandro
(in memorian).*

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, gostaria de agradecer aos meus pais, Edna e Flávio, que sempre fizeram de tudo para eu estar onde estou hoje. Mãe, obrigada por me apoiar, por despertar o amor por livros e estudos e por permitir minha dedicação à faculdade. Pai, obrigada por me incentivar a fazer o que eu gosto e por me dar toda estrutura de que eu precisava para isso. Eu amo vocês e sempre serei grata por ser sua filha.

Agradeço às minhas tias, Ana Cristina, Shirley e Vera Lúcia (em ordem alfabética), por serem minhas outras mães e meus exemplos de mulheres. Obrigada por nunca medirem esforços para me fazer feliz! Sei que tenho um pouco de cada uma em mim e tenho certeza de que não poderia ter tias melhores.

Mesmo sendo filha única, sempre tive o prazer de dividir a vida com o meu primo-irmão. Rafael, obrigada por ser a minha pessoa nesse mundo. Mesmo com todas as nossas brigas e suas implicâncias, você sempre será o meu “miminho” que eu amo e me orgulho do homem que se tornou.

Felizmente, sempre fui rodeada de amigos que me apoiam e ajudam quando preciso. Aos de infância – Ana Luiza, Jéssica e Mariana – obrigada por estarem comigo por tanto tempo e saibam que continuaremos assim. Aos do IFRJ – Rômulo, Vanessa e Vitória – obrigada por dividirem comigo o início da vida de estudante da rede federal e por permanecerem para todas as outras fases da vida. Aos da UFRJ – Karina e Matheus – obrigada por tornarem esse caminho bem mais leve e até divertido, porque ninguém se forma sozinho. Todos vocês foram essenciais para que eu chegassem esta etapa de conclusão de curso, obrigada por todas as risadas, conversas, passeios e apoio. Amo vocês!

Não imaginaria criar tantos vínculos especiais nos ambientes em que trabalhei, mas a vida me presenteou com pessoas incríveis na minha trajetória profissional. Agradeço imensamente a todos que alegraram meus dias, me ensinaram, desenvolveram e impulsionaram. A Ana Flávia de hoje com certeza carrega um pedaço de cada um de vocês, que (felizmente) são muitos para listar, mas que continuam especiais e no meu coração.

Agradeço também às minhas orientadoras, Luana e Maria José, por todo apoio e compreensão durante a confecção deste trabalho. Não foi fácil conciliar todas as atividades, mas ter o incentivo de vocês fez a diferença para que fosse possível nesta reta final. Obrigada por serem excelentes professoras e por colaborarem com uma graduação mais humanizada.

“É necessário preservar o avesso, você me disse. Preservar aquilo que ninguém vê. Porque não demora muito e a cor da pele atravessa nosso corpo e determina nosso modo de estar no mundo (...). Pois entre músculos, órgãos e veias existe um lugar só seu, isolado e único. E é nesse lugar que estão os afetos. E são esses afetos que nos mantêm vivos.” – Jeferson Tenório

RESUMO

RODRIGUES, Ana Flávia Martins. **Avaliação de Produtos Químicos Obtidos a Partir da Conversão de CO₂**. Rio de Janeiro, 2024. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Química Industrial) - Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2024.

A necessidade de controlar a liberação de gases do efeito estufa para atmosfera impulsiona a adoção de técnicas de captura, utilização e armazenamento de carbono. Diante disso, diversos estudos sobre a conversão do dióxido de carbono têm sido conduzidos com o objetivo de viabilizar a aplicação em larga escala. No presente trabalho foi realizado um estudo de prospecção tecnológica na base de artigos científicos da *ScienceDirect* e de patentes da plataforma *Patentscope*, a fim de compreender os produtos mais relevantes a partir da conversão deste gás, bem como os processos utilizados e o nível (laboratorial ou industrial) em que se encontram. Os documentos revisados incluem 76 artigos e 23 patentes, que mostraram que a conversão catalítica do CO₂ é a forma mais aplicada de conversão do gás, visando-se principalmente a obtenção de monóxido de carbono, carbonatos cíclicos e metanol. Foi observado que os produtos de destaque apresentam rotas via CO₂ já usadas em nível industrial, mas que ainda possuem obstáculos a serem superados para que este seja o caminho mais vantajoso economicamente, o que valorizaria a rota sustentável, com o intuito de alcançar os limites definidos pelos tratados ambientais a respeito dos gases do efeito estufa.

Palavras-chave: CO₂; conversão catalítica; derivados químicos

ABSTRACT

RODRIGUES, Ana Flávia Martins. **Avaliação de Produtos Químicos Obtidos a Partir da Conversão de CO₂**. Rio de Janeiro, 2024. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Química Industrial) - Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2024.

The urge to control greenhouse gas emissions to the atmosphere leads to carbon capture, utilization, and storage techniques development. Accordingly, many studies about carbon dioxide conversion have been conducted to build up a structure that allows large scale usage. In this work, a technological prospecting study was carried out based on scientific articles from *ScienceDirect* and patents from *Patentscope* website, with the purpose of understanding the most important products obtained from this gas, as well as knowing the process and technologies that are applied and the state of art of these technologies. The documents reviewed include 76 articles and 23 patents, which showed that the catalytic conversion of CO₂ is the most widely used form of gas conversion, mainly aimed at obtaining carbon monoxide, cyclic carbonates, and methanol. In this sense, it was noticed that some of these important products have already been synthesized from carbon dioxide in an industrial scale, but some issues need to overcome until the more sustainable route becomes the more economic advantageous pathway to obtain these main products. Overcoming these challenges will allow a “greener” process, respecting the greenhouse gases emissions levels defined by environmental agreements.

Keywords: CO₂; catalytic conversion; chemical derivatives

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figuras

Figura 1.1 – Emissão de CO ₂ (em Gt) registrada desde 1900 até 2021.....	14
Figura 2.1 – Molécula de CO ₂ e suas vibrações	17
Figura 2.2 – Diagrama de fases do CO ₂	18
Figura 2.3 – Equilíbrios do H ₂ CO ₃	19
Figura 2.4 – Emissões de GEEs por setores no Brasil (GtCO ₂ e)	20
Figura 2.5 – Emissões totais por atividade econômica.....	21
Figura 2.6 – Representação esquemática do processo de BECCS	22
Figura 2.7 – Emissões de GEEs por atividades de energia e PIUP	23
Figura 2.8 – Esquema das etapas de CCUS.....	24
Figura 2.9 – Distribuição das aplicações do CO ₂ capturado.....	25
Figura 2.10 – Projetos de CCS em operação em 2022	26
Figura 2.11 – Representação esquemática do processo de DACCS.....	28
Figura 2.12 – Representação esquemática do processo produtivo de H ₂ azul.....	29
Figura 3.1 – Metodologia para busca e revisão de artigos.....	32
Figura 3.2 – Metodologia para busca e revisão de patentes.....	33
Figura 4.1 – Principais formas de captura de CO ₂	34
Figura 4.2 – Legenda para códigos de patentes	41
Figura 4.3 – Reações do CO ₂ em função do eletrodo usado.....	44
Figura 4.4 – Rotas de conversão do CO ₂	45
Figura 4.5 – Representação da carboxilação oxidativa de olefinas	46
Figura 4.6 – Representação da reação de acoplamento do CO ₂ com epóxido.....	46
Figura 4.7 – Esquema experimental da síntese de carbonatos cíclicos em microrreatores.....	47
Figura 4.8 – Rotas de produção dos carbonatos cíclicos	48
Figura 4.9 – Rotas de produção do CO a partir de CH ₄	49
Figura 4.10 – Produtos derivados do monóxido de carbono	50
Figura 4.11 – Linha do tempo da pesquisa de catalisadores para obtenção de CO	51
Figura 4.12 – Produção de metanol a partir do CO ₂	52
Figura 4.13 – Produtos obtidos a partir do metanol.....	54

Gráficos

Gráfico 4.1 – Principais produtos obtidos a partir da conversão de CO ₂	35
--	----

Gráfico 4.2 – Distribuição de processos para cada derivado de CO ₂	36
Gráfico 4.3 – Status das patentes analisadas	37
Gráfico 4.4 – Processos utilizados para obtenção de cada produto	38
Gráfico 4.5 – Distribuição de produtos obtidos na conversão de CO ₂	39
Gráfico 4.6 – Principais processos para a conversão do CO ₂	39
Gráfico 4.7 – Número de patentes publicadas por ano.....	40
Gráfico 4.8 – Quantidade de patentes encontradas para cada produto.....	43

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – Propriedades do CO ₂	18
Tabela 4.1 – Detalhamento das informações das áreas de aplicação e produtos citados em função da codificação das patentes.....	41

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANP	Agência Nacional de Petróleo
BECCS	<i>BioEnergy with Carbon Capture and Storage</i>
CCS	<i>Carbon Capture and Storage</i>
CCUS	<i>Carbon Capture, Utilization and Storage</i>
COF	<i>Covalent Organic Frameworks</i>
DACCS	<i>Direct Air Carbon Capture and Storage</i>
EOR	<i>Enhanced Oil Recovery</i>
GEE	Gases do Efeito Estufa
IEA	Agência Internacional de Energia
IPCC	<i>Intergovernmental Panel for Climate Change</i>
MME	Ministério de Minas e Energia
MOF	<i>Metal-Organic Frameworks</i>
MTG	<i>Methanol-to-Gasoline</i>
NZE	<i>Net Zero Emission</i>
OMPI	Organização Mundial da Propriedade Intelectual
P&D	Pesquisa e Desenvolvimento
PCT	Tratado de Cooperação em matéria de Patentes
PIUP	Processos Industriais e Uso de Produtos
PSA	<i>Pressure Swing Adsorption</i>
RWGS	<i>Reverse Water-Gas Shift</i>

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO E OBJETIVOS	14
1.1 INTRODUÇÃO	14
1.2 OBJETIVOS	16
1.2.1 Objetivo geral.....	16
1.2.2 Objetivos específicos.....	16
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
2.1 PROPRIEDADES DO CO ₂	17
2.2 EMISSÕES E FONTES DE CO ₂	19
2.3 CAPTURA, UTILIZAÇÃO E ARMAZENAMENTO DE CARBONO	24
2.4 APLICAÇÕES DO CO ₂	29
3 METODOLOGIA.....	31
3.1 BUSCA DE ARTIGOS	31
3.2 BUSCA DE PATENTES	32
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	34
4.1 REVISÃO DE ARTIGOS	34
4.2 BUSCA DE PATENTES	37
4.3 PRINCIPAIS ROTAS DE TRANSFORMAÇÃO DO CO ₂	43
4.4 PRINCIPAIS PRODUTOS OBTIDOS A PARTIR DA CONVERSÃO CATALÍTICA DO CO ₂	45
4.4.1 Carbonatos Cílicos.....	45
4.4.2 Monóxido de Carbono.....	49
4.4.3 Metanol.....	52
5 CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	56
6 REFERÊNCIAS	58
APÊNDICE A – ARTIGOS ANALISADOS.....	61
APÊNDICE B – PATENTES ANALISADAS	73

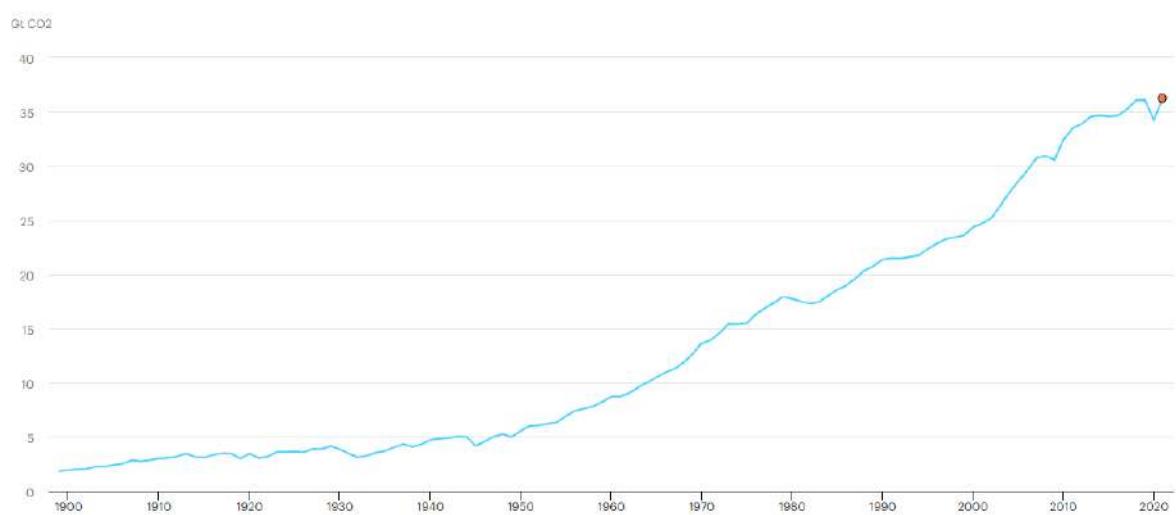
1 INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

1.1 INTRODUÇÃO

O dióxido de carbono (CO_2) é um dos gases responsáveis pelo aumento do efeito estufa e sua emissão para a atmosfera está ligada, principalmente, a atividades industriais. Nesse sentido, surge a discussão a respeito das técnicas de Captura, Armazenamento e Utilização de Dióxido de Carbono (CCUS, do inglês *Carbon Capture, Utilization and Storage*) pelos países produtores de petróleo e atores deste segmento industrial. No Brasil, esta prática ainda depende da regulamentação da Agência Nacional de Petróleo (ANP), para que sejam criados reservatórios geológicos subterrâneos, através do projeto de lei Combustíveis do Futuro (MME, 2023).

Dados da Agência Internacional de Energia (IEA) mostram que as emissões de CO_2 aumentaram ao longo dos anos, porém houve uma redução na emissão de CO_2 no ano de 2020 (conforme ilustra a Figura 1) em relação a atividades energéticas e industriais. Em 2021, foi registrado aumento significativo desta emissão – cerca de 6% de aumento –, o que pode ser justificado pela tentativa de retomada de diversas atividades econômicas após o pico da pandemia de COVID-19 em 2020 (IEA, 2021).

Figura 1.1 – Emissão de CO_2 (em Gt) registrada desde 1900 até 2021



Fonte: IEA, 2021 (IEA, 2021).

As tecnologias de CCUS e de Captura e Armazenamento de Carbono (CCS, do inglês *Carbon Capture and Storage*) estão relacionadas com o objetivo global de reduzir as emissões dos Gases do Efeito Estufa (GEE) para que seja alcançada a meta de manter, até 2050, o aumento de temperatura do planeta abaixo de 2 °C (INTERNATIONAL ENERGY AGENCY,

2023). Além disso, há um nível limite de GEEs no estoque global determinado pelo Painel Intergovernamental sobre Mudanças Climáticas (IPCC, do inglês *Intergovernmental Panel on Climate Change*), de modo que as emissões anteriores precisam ser compensadas futuramente para que o limite não seja atingido (IPCC, 2014).

Comparando-se com dados de 2022, estudos mostram que é necessário reduzir em 80% as emissões advindas de atividades econômicas desenvolvidas e em 60% as advindas de mercados emergentes (isto é, novos mercados de países em desenvolvimento). De acordo com o mesmo objetivo, estudos e projeções mostram que seria possível alcançar o plano de *Net Zero Emission* (NZE), chegando à marca de 1000 Mt de CO₂ capturados em 2030. (INTERNATIONAL ENERGY AGENCY, 2023).

A utilização de CCS e CCUS também se destaca como uma estratégia interessante para a descarbonização das atividades, pois permite que os produtores de petróleo participem do objetivo, alterando aos poucos suas práticas e contribuindo para que o aumento da temperatura não ultrapasse os 2 °C estabelecidos. Uma das utilizações do CO₂ já aplicada no Brasil consiste na injeção do gás em campos de pré-sal para aumentar a recuperação de hidrocarbonetos, seguindo a técnica de recuperação avançada de petróleo (EOR, do inglês *Enhanced Oil Recovery*). Ademais, há estudos em outros países a respeito do uso para recuperação de metano (EPE, 2023).

Quanto ao armazenamento de CO₂, destacam-se como possibilidades de locais de armazenamento os reservatórios salinos e os reservatórios de óleo e gás, que possuem os projetos mais avançados tecnologicamente. Dentre os parâmetros avaliados para a seleção do reservatório adequado, aponta-se tipo e qualidade do reservatório, existência de rocha selante, mapeamento de falhas ou fraturas, tectônica local, dados de geologia e malha de poços perfurados. Tais parâmetros são estudados a fim de conhecer a capacidade volumétrica de cada sítio e avaliar o monitoramento para que vazamentos sejam evitados (EPE, 2023).

Já a respeito da captura do CO₂, destaca-se que a absorção com solução de aminas é a rota mais empregada e desenvolvida tecnologicamente (MAROCCO STUARDI; MACPHERSON; LECLAIRE, 2019). Quando o gás é liberado após a captura, é necessário transportá-lo e armazená-lo através de práticas que possuem impactos também negativos para o meio ambiente, tal como a injeção no oceano (MAC DOWELL et al., 2017). Neste sentido, cresce a importância de avaliar a utilização do gás para a obtenção de produtos químicos de maior interesse industrial e combustíveis, por exemplo (MAROCCO STUARDI; MACPHERSON; LECLAIRE, 2019).

A destinação do CO₂ capturado ainda é estudada diversamente com o objetivo de viabilizar sínteses por meio de novas técnicas, reações e catalisadores. Nota-se que é possível obter variados produtos sintetizados a partir do gás em questão, porém poucos processos são amplamente empregados industrialmente, como é o caso do metano e do metanol, de modo que se torna importante o estudo das tendências tecnológicas capazes de auxiliar a diminuição de CO₂ na atmosfera. Novas técnicas de conversão, que estão em fase de desenvolvimento, são capazes de superar as limitações econômicas encontradas atualmente, que dificultam a implementação de rotas sustentáveis, porém é necessário avaliar o processo integrado, considerando as etapas de captura, transporte e compressão do gás (SABRI et al., 2021).

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 Objetivo geral

O presente trabalho tem como objetivo avaliar o uso do dióxido de carbono como matéria-prima para a obtenção de produtos químicos com maior valor agregado e interesse industrial.

1.2.2 Objetivos específicos

- Mapear os diferentes métodos de conversão de CO₂ por meio de um estudo de prospecção tecnológica em bases de artigos científicos e de patentes;
- Selecionar os produtos químicos derivados da conversão de CO₂ mais relatados na literatura;
- Analisar as principais rotas utilizadas para a obtenção dos produtos e o nível de implementação laboratorial ou industrial alcançado, sinalizando vantagens e desvantagens.

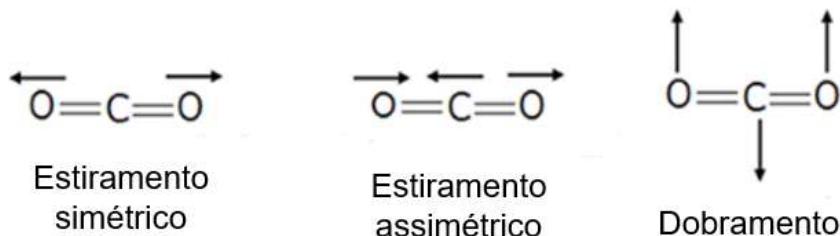
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 PROPRIEDADES DO CO₂

O conhecimento das propriedades físicas e químicas do dióxido de carbono é relevante para o estudo de processos de CCUS, pois interferem, por exemplo, em materiais utilizados para o transporte do gás e em reações de conversão envolvidas na sua utilização.

O CO₂ consiste em uma molécula linear triatômica, da classe dos óxidos, na qual o carbono encontra-se ligado a dois átomos de oxigênio por ligações duplas. Tal molécula apresenta vibrações de estiramento simétrico, estiramento assimétrico e dobramento, conforme ilustra a Figura 2.1. Além disso, sua massa molar é de 44 g/mol.

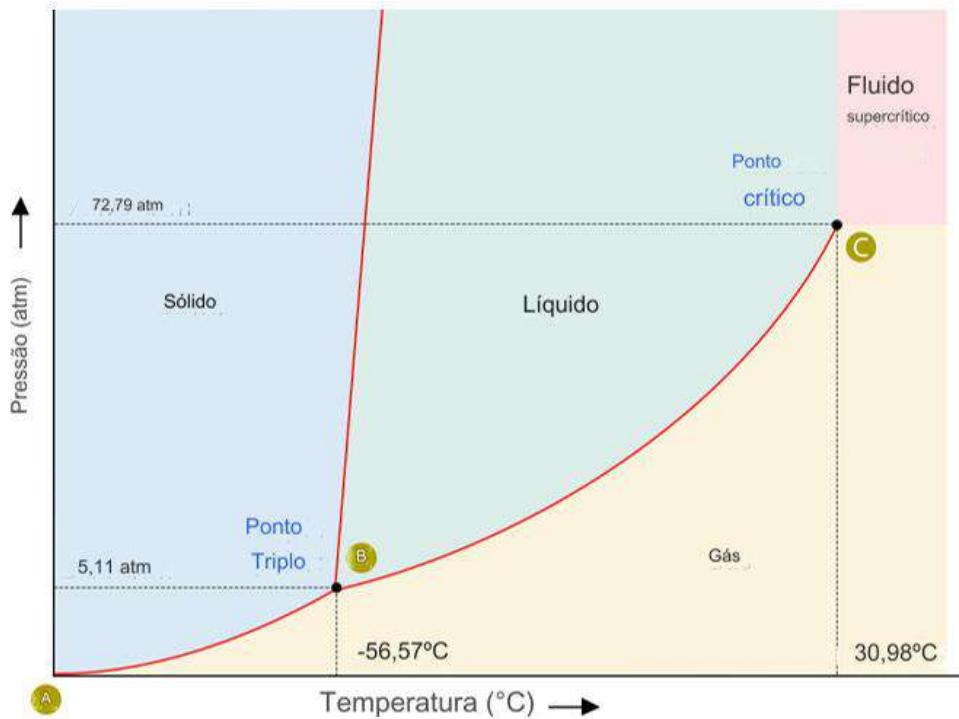
Figura 2.1 – Molécula de CO₂ e suas vibrações



Fonte: (WANG et al., 2019)

Considerado um gás não inflamável, em temperatura ambiente, o CO₂ se apresenta como um gás incolor e inodoro, que possui ponto de fusão de -56,6 °C (a 5 atm) e ponto de sublimação de -78,6 °C a 1 atm (UNIGEL, 2021). Como é possível observar no diagrama de fases representado na Figura 2.2, é possível obter este composto no estado supercrítico – o que é relevante para diversas aplicações, por exemplo, como solvente – em temperaturas relativamente baixas (cerca de 31 °C) e pressão de aproximadamente 73 atm.

Figura 2.2 – Diagrama de fases do CO₂



Fonte: (“Carbon Dioxide (CO₂) Phase Diagram”, 2024)

O CO₂ não é um composto altamente reativo, o que pode dificultar suas aplicações por exigir altas temperaturas ou utilização de catalisadores para que as reações se tornem termodinamicamente viáveis, porém facilita o transporte por também ser uma molécula estável.

No estado sólido, chama-se de “gelo seco”, que também apresenta aplicações industriais. A Tabela 2.1 resume algumas propriedades desta substância:

Tabela 2.1 – Propriedades do CO₂

MASSA MOLAR	44 g/mol
DENSIDADE (0 °C)	1.977 kg/m ³
VISCOSIDADE	$20,3 \times 10^{-6}$ Pa.s (gás) $70,1 \times 10^{-6}$ Pa.s (líquido)
PONTO CRÍTICO	31,04 °C 7,383 MPa
PONTO TRIPLO	-56,57 °C 518 kPa
PONTO DE SUBLIMAÇÃO	-78,92 °C 98,07 kPa

Fonte: elaboração própria com dados de (TOPHAM et al., 2014)

Nos oceanos, o CO₂ está presente na forma de ácido carbônico (H₂CO₃) e seus derivados. Quando dissolvido em água, os equilíbrios representados na Figura 2.3 podem ocorrer, por se tratar de um ácido fraco:

Figura 2.3 – Equilíbrios do H₂CO₃

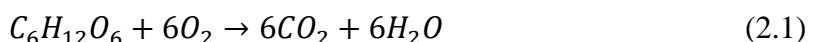
pH < 8	$\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3$	lento
	$\text{H}_2\text{CO}_3 + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$	instantâneo
pH > 10	$\text{CO}_2 + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{HCO}_3^-$	lento
	$\text{HCO}_3^- + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}$	instantâneo
pH 8–10	ambos mecanismos ocorrem	

Fonte: Adaptado de (TOPHAM et al., 2014)

A partir destas características, é possível conhecer o comportamento do gás em tubulações e meios aquosos, por exemplo, fundamentais para o estudo de reações e desenvolvimento de tecnologias para as sínteses a partir de CO₂, assim como para as operações de captura e armazenamento.

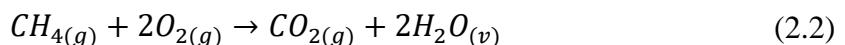
2.2 EMISSÕES E FONTES DE CO₂

A emissão de CO₂ para a atmosfera ocorre de forma natural e faz parte do ciclo do carbono, ocorrendo, por exemplo na respiração de animais e na decomposição total de matéria orgânica, enquanto é absorvido novamente pelas plantas para a realização de fotossíntese. Tal processo é representado na equação da respiração, que no sentido reverso consiste na reação de fotossíntese (TOPHAM et al., 2014):

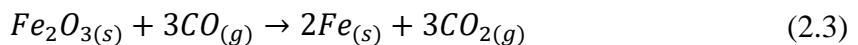


Diversas atividades humanas intensificam a liberação deste gás para a atmosfera, contribuindo para o conhecido efeito estufa. Diante desse cenário, surgem iniciativas e estudos a respeito de estratégias e tecnologias capazes de reduzir o dano causado ao meio ambiente, bem como de reduzir a emissão de CO₂ para que acordos como o NZE 2030 possam ser alcançados.

O CO₂ é produzido com a combustão total de matérias orgânicas, como combustíveis fósseis, por exemplo, conforme é evidenciado pela equação da queima do metano (equação 2.2), por exemplo (TOPHAM et al., 2014):

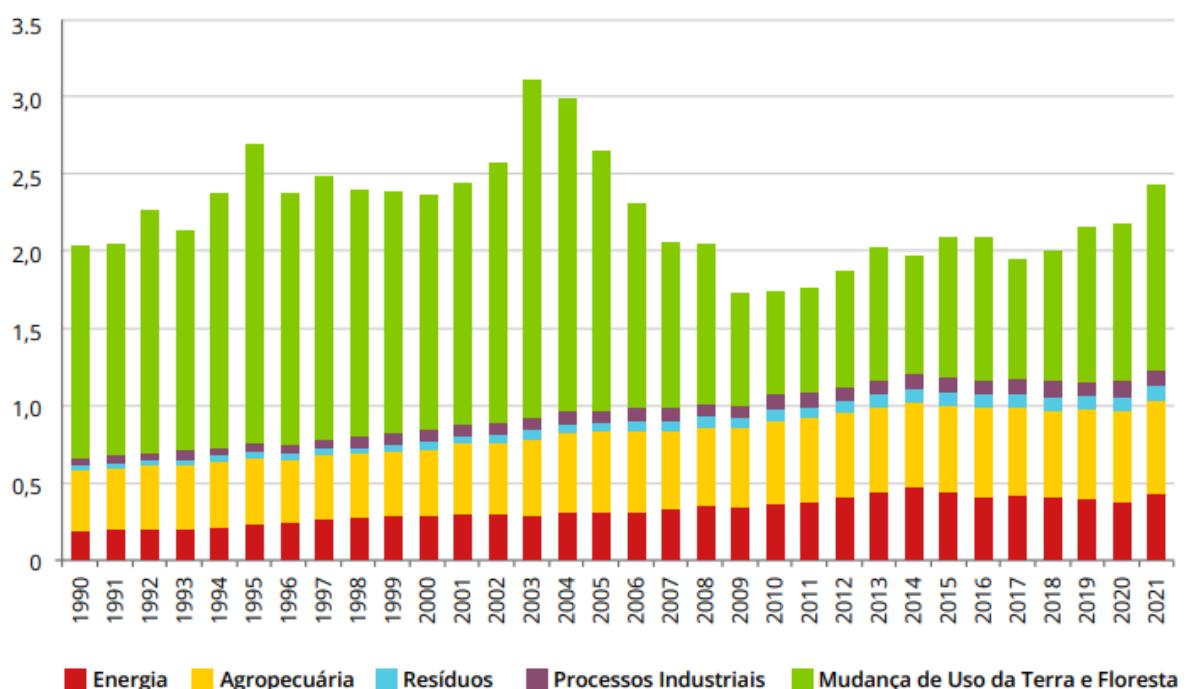


Além disso, também é liberado em determinados processos industriais, como a produção de ferro-gusa, utilizado na fabricação do aço, em alto-forno, que é representado pela equação 2.3 (ROSS, [s.d.]):



O Brasil está entre os países que mais emite gases do efeito estufa, diferenciando-se dos demais pelo setor responsável pelos maiores níveis de emissões. Enquanto no mundo tem-se o setor energético correspondendo a 76% das emissões, no Brasil trata-se da mudança de uso da terra – quando, por exemplo, a floresta é desmatada para que a área seja utilizada como criadouro de gado – e agropecuária somando 73% das emissões totais (BELLO et al., 2023). Neste sentido, uma das principais ações destacadas para o país alcançar o objetivo de zerar as emissões de GEE até 2050 é o combate ao desmatamento ilegal, pois mesmo a aplicação de novas tecnologias em setores energéticos e industriais não compensariam o desmatamento. A Figura 2.4 representa graficamente a contribuição de cada setor para emissão de GEEs no Brasil entre 1990 e 2021.

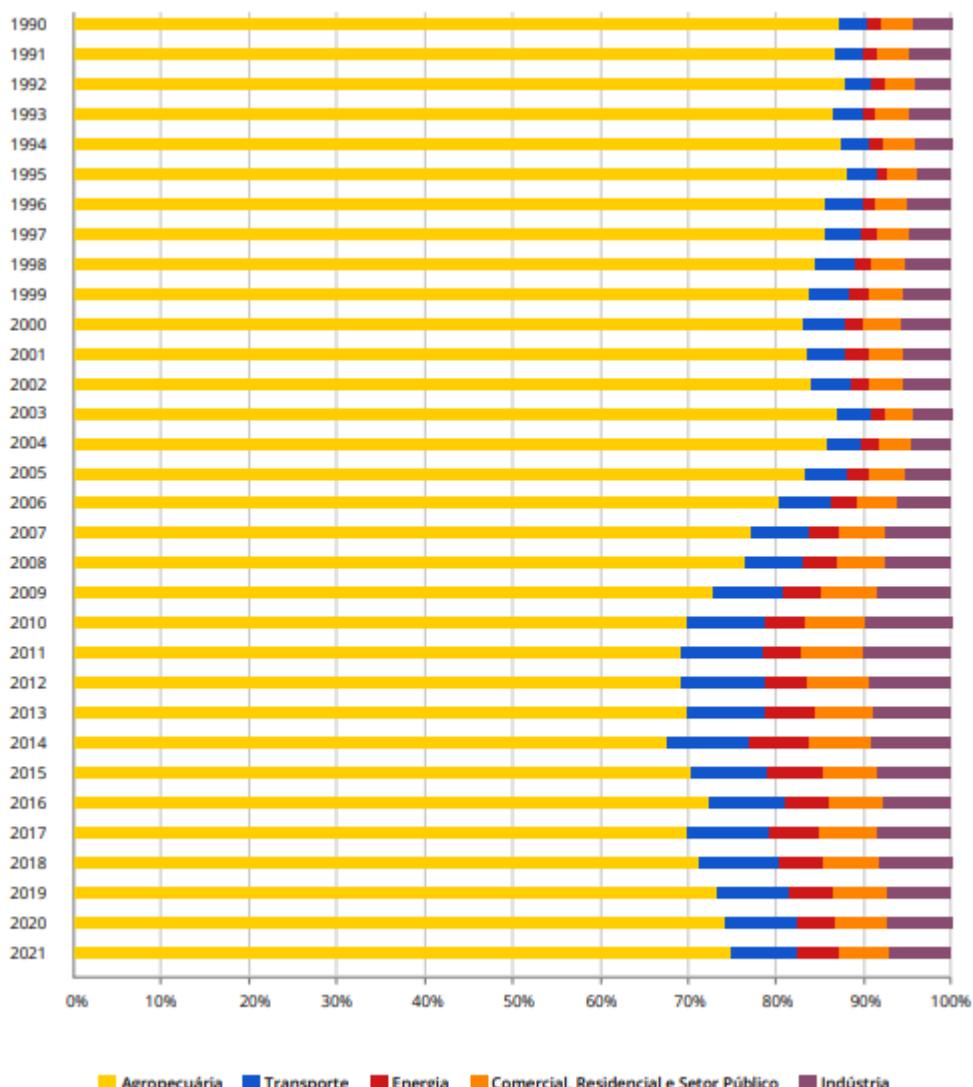
Figura 2.4 – Emissões de GEEs por setores no Brasil (GtCO₂e)



Fonte: (POTENZA et al., 2023)

Estudos também mostraram graficamente o percentual de contribuição das principais atividades econômicas para a emissão de GEEs, representados na Figura 2.5. No Brasil, a mudança de uso da terra é dada principalmente em função da agropecuária, logo é possível analisar estas atividades em conjunto.

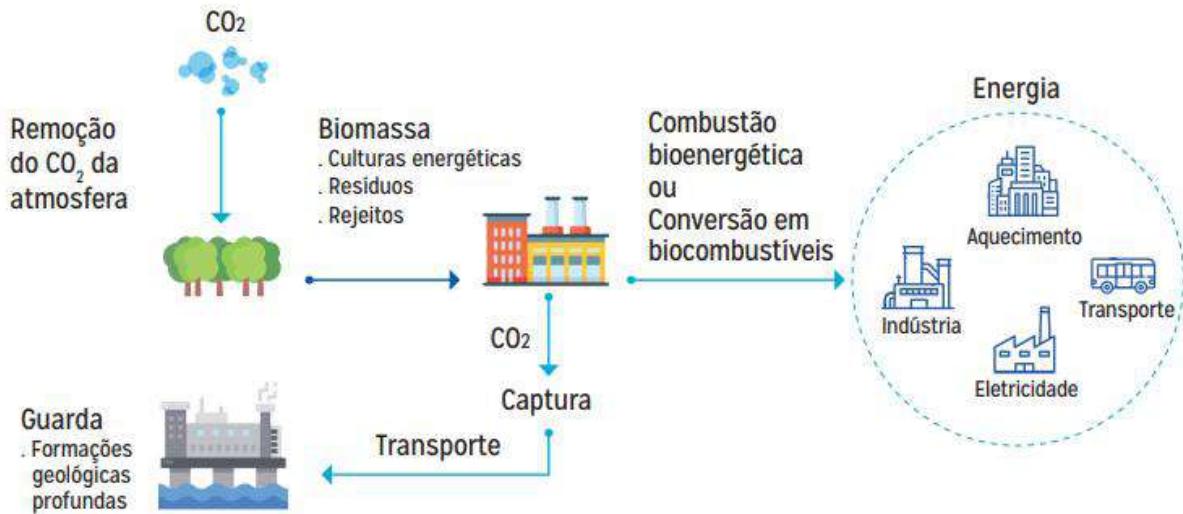
Figura 2.5 – Emissões totais por atividade econômica no Brasil



Fonte: (POTENZA et al., 2023)

Como visto na Figura 2.5, os combustíveis utilizados no setor de transporte também são destaques nas emissões de GEEs para a atmosfera, pois prevalecem as fontes fósseis. Diante disso, os biocombustíveis apresentam-se como uma estratégia a ser empregada, pois permite a integração da produção com a captura e armazenamento de CO₂ através, por exemplo, da técnica de *BioEnergy with Carbon Capture and Storage* (BECCS), representado esquematicamente na Figura 2.6.

Figura 2.6 – Representação esquemática do processo de BECCS



Fonte: (BELLO et al., 2023)

Diante dos dados expostos, é importante ressaltar que é comum que relatórios referentes às emissões de gases do efeito estufa apresentem os dados expressos em CO₂ equivalente, que corresponde a uma conversão do potencial de cada gás em relação ao CO₂. Porém, nem sempre o CO₂ é o principal gás emitido em determinada atividade ou setor, como é o caso do setor de resíduo, que apesar de ser responsável por 4% das emissões do país, possui o metano como gás liberado em maior quantidade (aproximadamente 97% das emissões do setor) (POTENZA et al., 2023).

A agropecuária apresenta-se como principal atividade emissora de GEEs de maneira geral (considerando todos os gases), porém, ao observar somente as emissões de CO₂, nota-se que o setor de energia apresenta maior participação. O setor de mudança de uso da terra torna-se responsável por aproximadamente 67% das emissões deste gás e é seguido pelo de energia, que corresponde a cerca de 25% das emissões de CO₂ no Brasil, de acordo com dados de 2021 (CCS BRASIL, 2023).

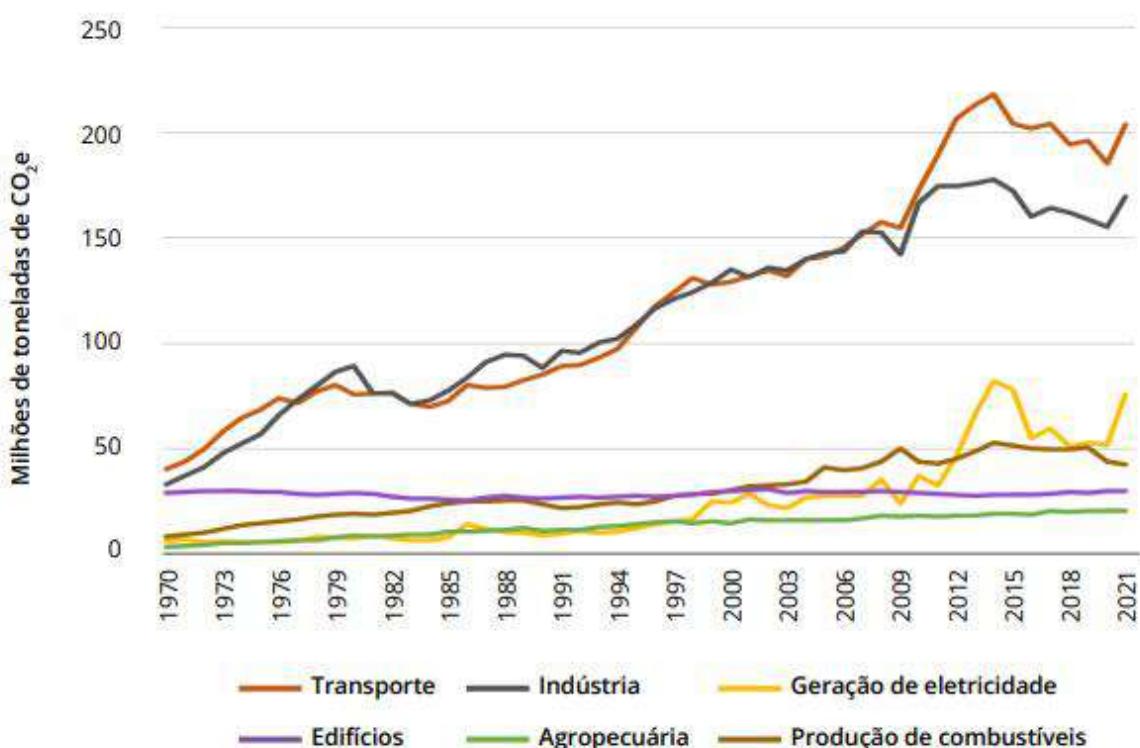
Para o setor de energia, estão incluídas todas as atividades relacionadas à queima de combustíveis para serem usados como calor ou força motriz de um processo, logo estes dados contabilizam tanto as emissões causadas por veículos quanto a geração de eletricidade, por exemplo. Destacando-se este setor, estudos mostram que em 2021 houve uma redução na oferta de energia renovável no Brasil (cerca de 4%), enquanto a oferta de energia de fontes não-renováveis aumentou em aproximadamente 12%. De maneira geral, foi observado aumento nas emissões de GEEs em todas as atividades relatadas dos setores de energia e processos industriais e uso de produtos (PIUP), conforme mostra Figura 2.7. O aumento das emissões nas

atividades de transporte pode ser verificado ao observar que houve aumento no consumo de óleo diesel em veículos pesados, enquanto o consumo de etanol diminuiu (POTENZA et al., 2023).

A geração de eletricidade também impactou o aumento de emissões de GEE devido a menor utilização das hidrelétricas do país, que são fontes renováveis. Já para o setor de indústria, o aumento pode ser justificado pela maior produção de aço e cimento, que são atividades que liberam os gases em questão.

Ainda com o setor de energia, com relação ao biodiesel, tem-se que é considerado um combustível neutro em termos de emissões de dióxido de carbono, pois consome tal gás durante o crescimento da biomassa utilizada para obtenção dele. Porém, no Brasil não se utiliza o biocombustível puro, mas sim misturado ao óleo diesel (o que diminui o volume de CO₂ emitido considerado em relação ao combustível fóssil) (POTENZA et al., 2023). Além disso, para analisar em termos de impactos ambientais dos GEEs, é importante considerar que no país a biomassa é cultivada em áreas que sofreram mudança de uso da terra, que é a atividade de maior emissão no Brasil, de modo que o biodiesel não pode ser considerado totalmente neutro nas emissões.

Figura 2.7 – Emissões de GEEs por atividades de energia e PIUP



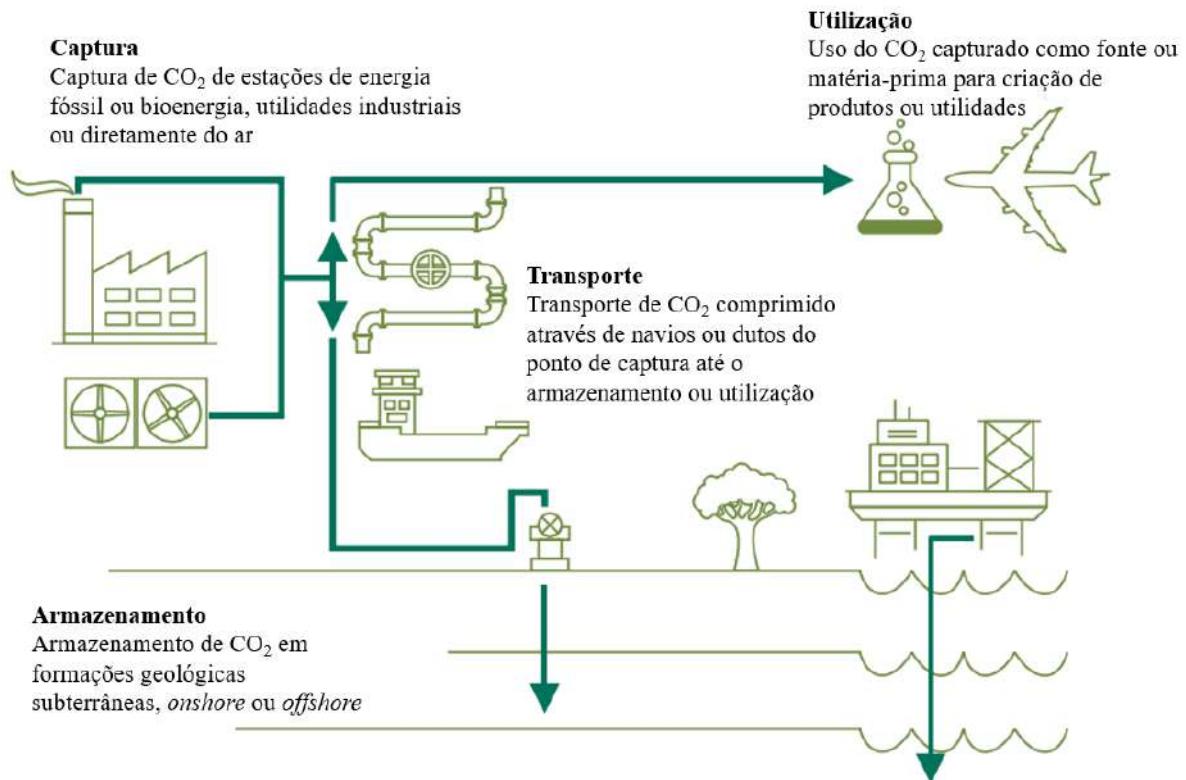
Fonte: (POTENZA et al., 2023).

As estruturas que exigem longas viagens através de transportes utilizam os combustíveis fósseis também se apresentam como fator relevante para a emissão de GEEs. Como exemplo, tem-se não só a obtenção da matéria-prima estando distante da indústria que a utiliza, requerendo carregamento por caminhões movidos a óleo diesel nas estradas, mas também a distância das moradias das pessoas aos seus respectivos locais de trabalho.

2.3 CAPTURA, UTILIZAÇÃO E ARMAZENAMENTO DE CARBONO

Define-se o termo CCUS como o conjunto de técnicas que envolvem a captura do CO₂ (diretamente do ar ou de operações específicas), utilização desse gás para novos processos (de conversão deste ou como auxiliar) ou armazenamento do gás (DELGADO, 2022). Um esquema representativo desta operação está registrado na Figura 2.8:

Figura 2.8 – Esquema das etapas de CCUS

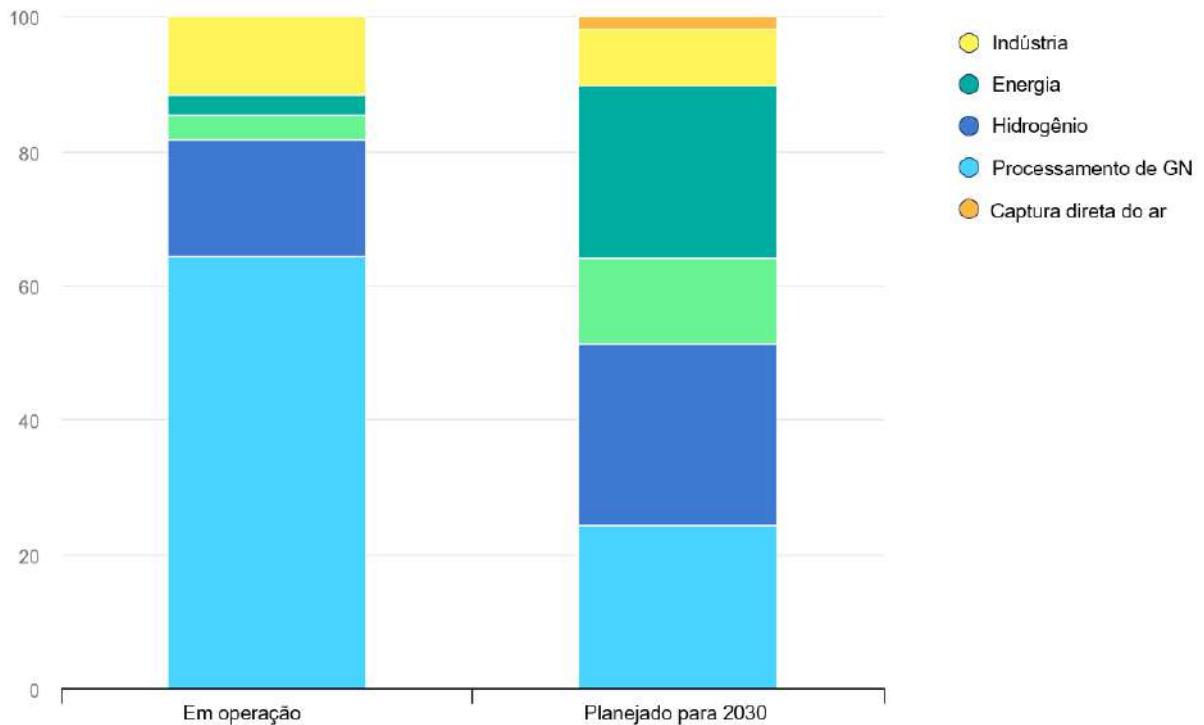


Fonte: Adaptado de Delgado (DELGADO, 2022).

A partir deste conceito, entende-se que o CO₂ pode ser aplicado em diversos setores e áreas após sua captura, desde a injeção em campos de pré-sal até a conversão em produtos de maior valor agregado. Dentre os projetos em desenvolvimento em 2021, o ramo de combustíveis era o que mais apresentava estudos envolvendo as práticas de CCUS, seguido da produção de hidrogênio. Dados de 2022, representados na Figura 2.9, apontam que o processamento de gás natural é a atividade predominante na utilização do gás carbônico,

enquanto espera-se que em 2030 a produção de gás hidrogênio e energia assumam as primeiras posições deste *ranking* (IEA, 2022).

Figura 2.9 – Distribuição das aplicações do CO₂ capturado



Fonte: (IEA, 2022).

A Agência Internacional de Energia também aponta que os Estados Unidos são os maiores usuários das técnicas de CCUS, porém espera-se que em 2030 países da Europa aumentem seu percentual de participação na aplicação mundial. Isto é, para países europeus, é importante o destaque do CO₂ para a transição energética, reduzindo o uso de fontes fósseis e aumentando o uso do gás carbônico como fonte de energia.

Como ressaltado na Figura 2.8, o CO₂ pode ser capturado após processos industriais, diretamente do ar ou com a geração de energia. Dentre as mais aplicadas, pode-se citar as técnicas de absorção do gás, nas quais o CO₂ é direcionado para um solvente que permita a separação posterior (EPE, 2023).

Ao analisar as técnicas de armazenamento de CO₂, observa-se que o armazenamento geológico se destaca pela possibilidade de aplicação em larga escala em diversas localidades. É necessário, porém, estudar e levantar dados a respeito das bacias e demais estruturas que se apresentam como potenciais reservatórios. Por exemplo, aquíferos impróprios para consumo podem ser utilizados para este propósito, mas a localização é um fator importante para que a logística seja viável e o projeto seja econômica e ambientalmente vantajoso, logo, tornam-se interessantes as áreas disponíveis próximas às maiores emissões do gás em questão.

A logística do armazenamento também inclui o transporte do CO₂, que geralmente é feito através de vias terrestres (principalmente por meio de caminhões), marítimas (como navios que alcançam plataformas *offshore*) ou gasodutos. A última forma apresenta a vantagem de não envolver fonte emissora de gases do efeito estufa, já que as demais são veículos movidos a combustíveis oriundos de fontes fósseis.

Dados da Agência Internacional de Energia mostram que havia 47 projetos de CCS em operação ao redor do mundo, de modo que a maioria estava localizada em países desenvolvidos, principalmente Estados Unidos, como pode ser observado na Figura 2.10. Os projetos são divididos em classes de acordo com as etapas realizadas na unidade: somente captura, somente utilização, somente armazenamento, somente transporte ou cadeia completa (abordando todas as etapas), de forma que a maior parte é classificada como cadeia completa (CCS BRASIL, 2023).

Figura 2.10 – Projetos de CCS em operação em 2022



Fonte: (CCS BRASIL, 2023)

O custo apresenta-se como uma das principais barreiras para a implementação de mais unidades de CCS e CCUS no mundo, principalmente na etapa de armazenamento, porém o investimento é necessário para a criação de uma economia circular de carbono, além de ser um fator importante para a transição energética necessária em diversos países que possuem fontes fósseis como base da geração de energia.

No cenário brasileiro, até 2022 apenas três projetos de CCS apresentavam destaque no país. O primeiro consiste em CCS acoplada à recuperação avançada de petróleo (EOR, do inglês *Enhanced Oil Recovery*), o segundo, CCS acoplada com a fermentação do etanol e o terceiro aborda captura de CO₂ por adsorção. O 1º Relatório sobre CCS no Brasil indica que as fontes de CO₂ desses projetos são de queima de GLP e produção de etanol de milho. Outros projetos continuam sendo estudados e não estão em fase de implementação (CCS BRASIL, 2023).

No relatório citado anteriormente, foram destacados os seis principais pontos de desenvolvimento para que as práticas de captura e armazenamento de CO₂ sejam aplicadas no Brasil, sendo eles (CCS BRASIL, 2023):

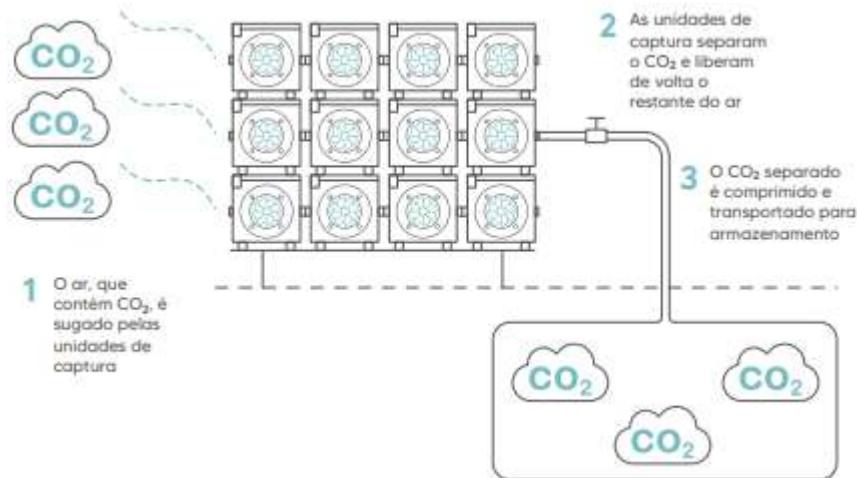
- Aprovação da regulamentação para o armazenamento do gás, que está relacionada ao projeto de lei 1425/2022;
- Inclusão de créditos de carbono para projetos de CCS;
- Mapeamento de áreas com potencial para armazenamento do CO₂;
- Financiamento capaz de incentivar a instalação de projetos desenvolvidos de CCS, já que o custo é elevado;
- Divulgação da importância da prática na redução de impactos ambientais, para que a população tenha conhecimento e seja capaz de cobrar por políticas públicas;
- Incentivo para a pesquisa e desenvolvimento de novos projetos e tecnologias.

Atendendo-se estes parâmetros, a implementação de unidades de CCS no Brasil torna-se mais viável, pois o apoio financeiro e a área de P&D são aspectos indispensáveis na fase inicial de novos projetos e tecnologias.

Ainda em termos de viabilidade de projetos e tecnologias, a técnica de CCS pode ser associada a diversos outros processos, formando-se um processo geral integrado, como é o caso da técnica BECCS, citada anteriormente. Nesta técnica, une-se a produção de biomassa com a transformação dela em energia, isto é, o CO₂ gerado na conversão em energia é capturado para ser reaproveitado por meio da absorção durante o crescimento da biomassa (BELLO et al., 2023). Como exemplo de produto obtido com esta combinação, tem-se o etanol, no qual a etapa de conversão consiste na fermentação de açúcares em etanol e CO₂, de forma que o CO₂ gerado pode ser separado da corrente através de separação gás-líquido, obtendo-se CO₂ de alta pureza. Além disso, processos como Fischer-Tropsch, utilizado para a obtenção de combustíveis, permitem a captura de CO₂ por gerarem uma corrente do gás ao final, neste caso, quando é separado do gás de síntese (BELLO et al., 2023).

Outra prática derivada da CCS é a que envolve a captura direta do ar (DACCs, do inglês *Direct Air Carbon Capture and Storage*). Nesta técnica, conforme representado esquematicamente na Figura 2.11, o ar é capturado em diversas unidades capazes de separar o CO₂ e devolver para a atmosfera o restante dos gases, seguindo-se pela compressão e transporte do dióxido de carbono até as unidades de armazenamento (CCS BRASIL, 2023).

Figura 2.11 – Representação esquemática do processo de DACCs



Fonte: (CCS BRASIL, 2023)

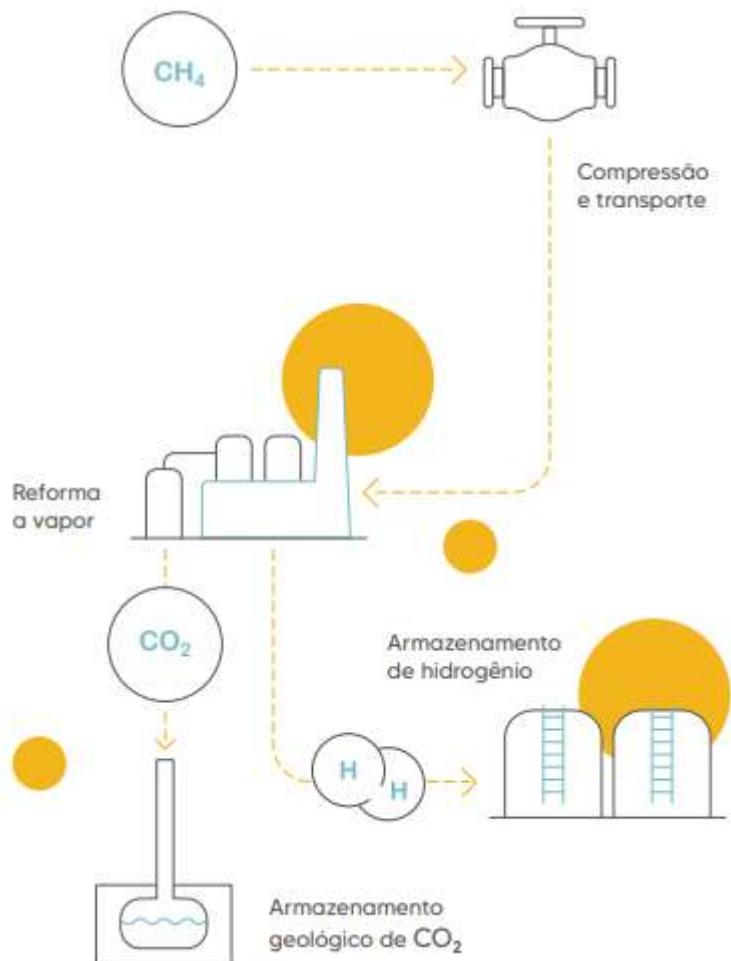
Neste contexto, é possível estudar a aplicação das técnicas de CCS de acordo com diversas frentes em que pode ser utilizada, por exemplo: indústrias, termelétricas, DACCs, produção de hidrogênio e de bioenergia (BECCS). Analisando-se cada uma separadamente, pode-se pensar na melhor estratégia de acordo com a particularidade de cada atividade.

As indústrias apresentam alto potencial de reduzir as emissões de CO₂ com a aplicação de CCS, mesmo que no Brasil não se mostre como o principal responsável pelas emissões. Isto é, concentradas no sudeste brasileiro, as liberações do gás carbônico para a atmosfera provenientes de indústrias correspondem a mais da metade das emissões que podem ser diminuídas (CCS BRASIL, 2023). É possível implementar etapas de CCS em plantas já operantes sem grandes modificações no processo produtivo, o que coloca esta técnica como destaque para que segmentos industriais como siderurgia e produção de cimento tornem-se mais sustentáveis ao mesmo tempo em que continuem competitivas no mercado.

Já na produção de hidrogênio (H₂), por sua vez, destaca-se o hidrogênio azul, como é chamado o gás obtido a partir da reforma a vapor do gás natural integrada à unidade de CCS. O processo de produção está representado esquematicamente na Figura 2.12 e, quando se trata do acoplamento da CCS com a produção de H₂ baseada em fontes renováveis (etanol e

biometano, por exemplo), resulta-se em emissões consideradas negativas, isto é, considera-se que apenas há remoção de CO₂ da atmosfera.

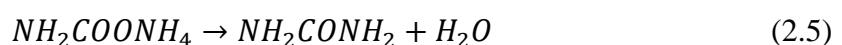
Figura 2.12 – Representação esquemática do processo produtivo de H₂ azul



Fonte: (CCS BRASIL, 2023).

2.4 APLICAÇÕES DO CO₂

Uma das reações mais conhecidas industrialmente que utiliza o CO₂ como reagente é a reação com a amônia (NH₃) aplicada durante a produção de ureia, representada pelas equações das reações 2.4 e 2.5, que possui o carbamato como intermediário do processo (TOPHAM et al., 2014):



Durante a produção da NH₃ utilizada neste processo, o CO₂ também é produzido e pode ser separado após as reações de shift que seguem a reforma secundária. Este CO₂ é reciclado e utilizado para a produção de ureia. Também é possível obter o CO₂ na produção de H₂, quando esse último é purificado, que pode ser direcionado para a produção de ureia novamente (TOPHAM et al., 2014).

Outro produto químico relevante que é bastante obtido a partir do CO₂ é o metanol, comumente sintetizado a partir do gás de síntese (contendo CO₂) via reforma a vapor do metano ou oxidação parcial quando se tem cargas pesadas. Existem outras rotas de obtenção do metanol, que ainda são menos utilizadas em grande escala, mas que também podem envolver o CO₂ ao substituir a reforma a vapor por reforma seca, por exemplo (TOPHAM et al., 2014).

Diversos produtos apresentam a utilização do CO₂ em alguma etapa da síntese, sejam produtos básicos da indústria química (como o metano) ou produtos para indústria farmacêutica, como o ácido salicílico e os carbonatos cíclicos.

Além disso, podem-se destacar as aplicações do CO₂ que não incluem a conversão do gás, como o uso como ambiente inerte em processos em que o ar é prejudicial ao produto (quando oxida facilmente, por exemplo). Há ainda extintores de incêndio que são compostos por CO₂, aplicado para incêndios em rede elétrica, em que a água não é recomendada (TOPHAM et al., 2014).

Desta forma, verifica-se que o CO₂ apresenta uma grande variedade de aplicações em diversos setores, sofrendo reações de conversão ou não, logo sua captura para reutilização pode se destacar como uma grande estratégia para redução das emissões dos GEEs para a atmosfera, exibindo inclusive vantagens econômicas por aproveitar o gás que seria o rejeito (descartado) de alguns processos.

3 METODOLOGIA

A metodologia utilizada no presente estudo de prospecção tecnológica encontra-se descrita a seguir.

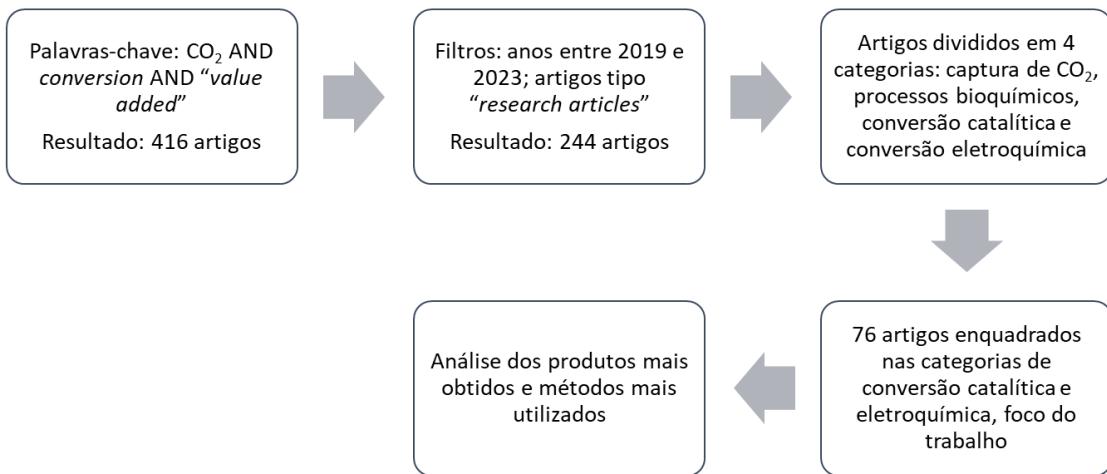
3.1 BUSCA DE ARTIGOS

Através da plataforma ScienceDirect, buscou-se pelas palavras-chave “CO₂ AND *Conversion AND “value added”*” no campo de pesquisa avançada por título, resumo e palavras-chave, obtendo-se 416 artigos como resposta. Para reduzir esta quantidade e aprimorar a busca, foram aplicados filtros referentes a data de publicação (entre 2019 e 2023) e ao tipo de publicação (*research articles*), resultando em 244 artigos.

Em seguida, avaliou-se que era possível dividir os artigos relevantes para o trabalho em questão em quatro categorias, de acordo com o tipo de tecnologia estudada: captura de CO₂, processos bioquímicos, conversão catalítica e conversão eletroquímica. Como as últimas duas categorias apresentaram número mais expressivo de artigos, foram selecionadas para ênfase, com destaque para as conversões catalíticas.

Desta forma, foram revisados 76 artigos deste último universo, analisando-se principalmente o método aplicado e o produto obtido. Por fim, após conhecer os produtos mais pesquisados com sínteses a partir do CO₂, tais produtos foram destacados e foram avaliados os detalhes das rotas aplicadas. Esta metodologia está representada esquematicamente na figura 3.1:

Figura 3.1 - Metodologia para busca e revisão de artigos



Fonte: Elaboração própria

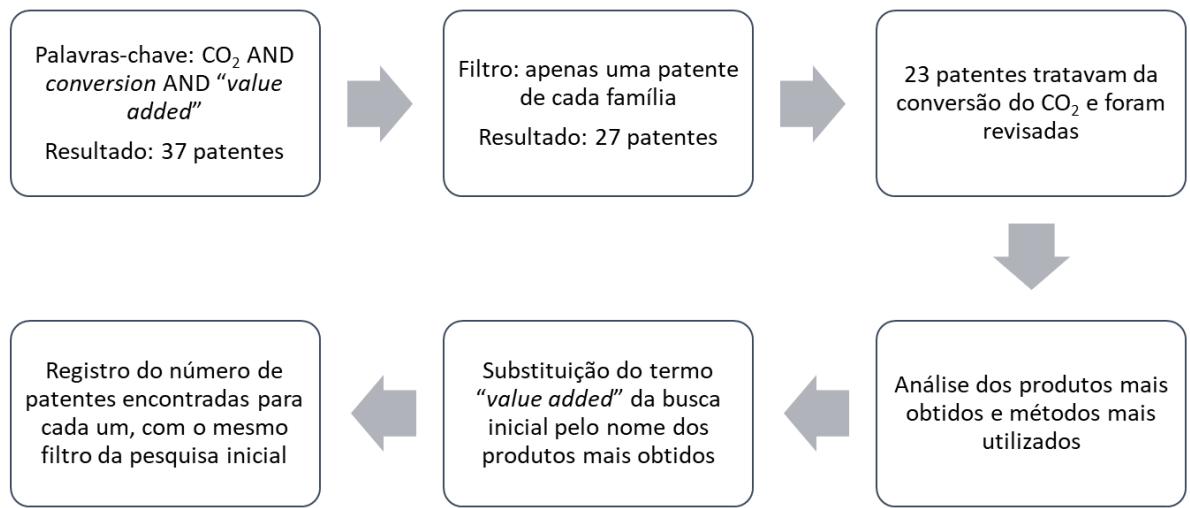
3.2 BUSCA DE PATENTES

Inicialmente, na plataforma *Patentscope*, foram empregadas as mesmas palavras-chave relatadas para a busca de artigos (“CO₂ AND Conversion AND “value added””) no campo de busca avançada na página inicial, obtendo-se 27 patentes relacionadas a estes termos, com filtro aplicado para que não aparecessem patentes da mesma família, das quais apenas três não correspondiam ao tema. Com esses dados, foram elaborados gráficos que permitem destacar as principais técnicas de conversão e os principais produtos obtidos em patentes já registradas.

A busca foi feita com o campo de “*Front Page*” para que fosse condizente com a busca de artigos, pois este campo retorna as patentes que possuem as palavras especificadas no título, resumo, nome e código. Caso a busca fosse realizada com o campo de todo o texto, o resultado seria bem maior (2383 patentes), incluindo diversos documentos que não se encaixam com o objetivo da pesquisa deste trabalho.

Em seguida, conhecendo-se as principais aplicações, foram realizadas novas buscas, porém alterando o termo “*value added*” pelo nome dos produtos obtidos com a conversão do CO₂. Esta metodologia também foi representada esquematicamente, registrada na figura 3.2:

Figura 3.2 - Metodologia para busca e revisão de patentes



Fonte: Elaboração própria

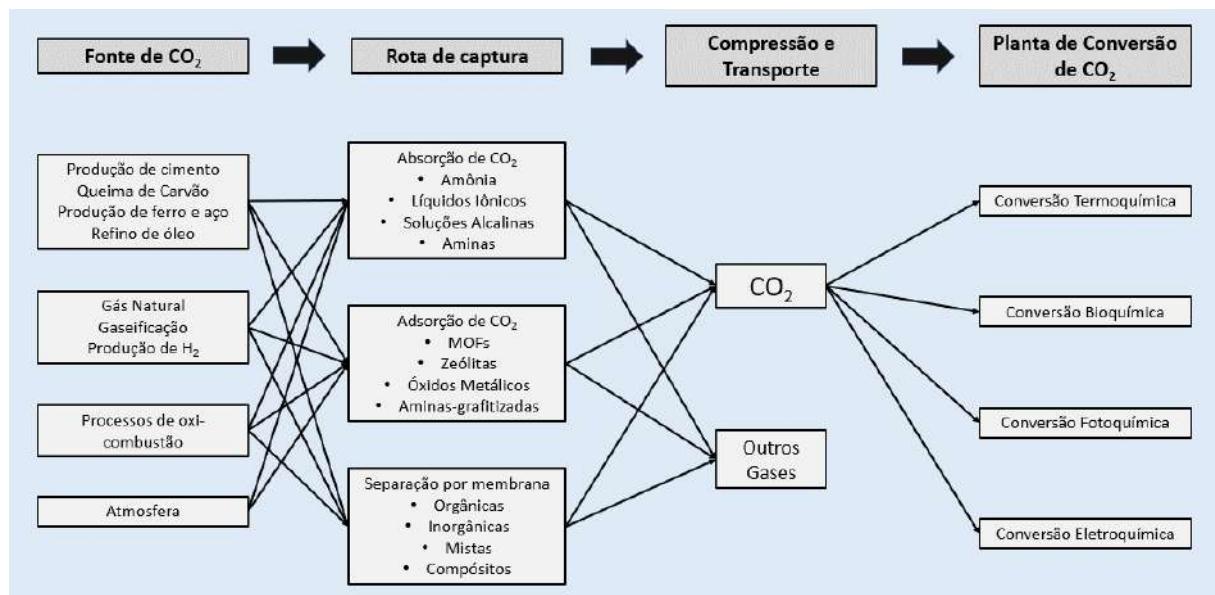
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 REVISÃO DE ARTIGOS

O dióxido de carbono se destaca como um bloco de construção da indústria química que pode ser barato, pouco tóxico e inflamável, com capacidade para substituir matérias-primas de fontes fósseis em diversos processos químicos (LI et al., 2020).

Para a obtenção dos produtos em larga escala, ainda é necessário desenvolvimento em termos de purificação do CO₂ capturado e dos catalisadores utilizados nas reações para que sejam termodinâmica e economicamente viáveis. Logo, destaca-se a importância de estudos por partes de equipes multidisciplinares a respeito destes tópicos, como destacam Yuan, Eden e Gani (YUAN; EDEN; GANI, 2015). Um resumo esquemático das principais técnicas de capturas e fontes de CO₂ está representado na Figura 4.1.

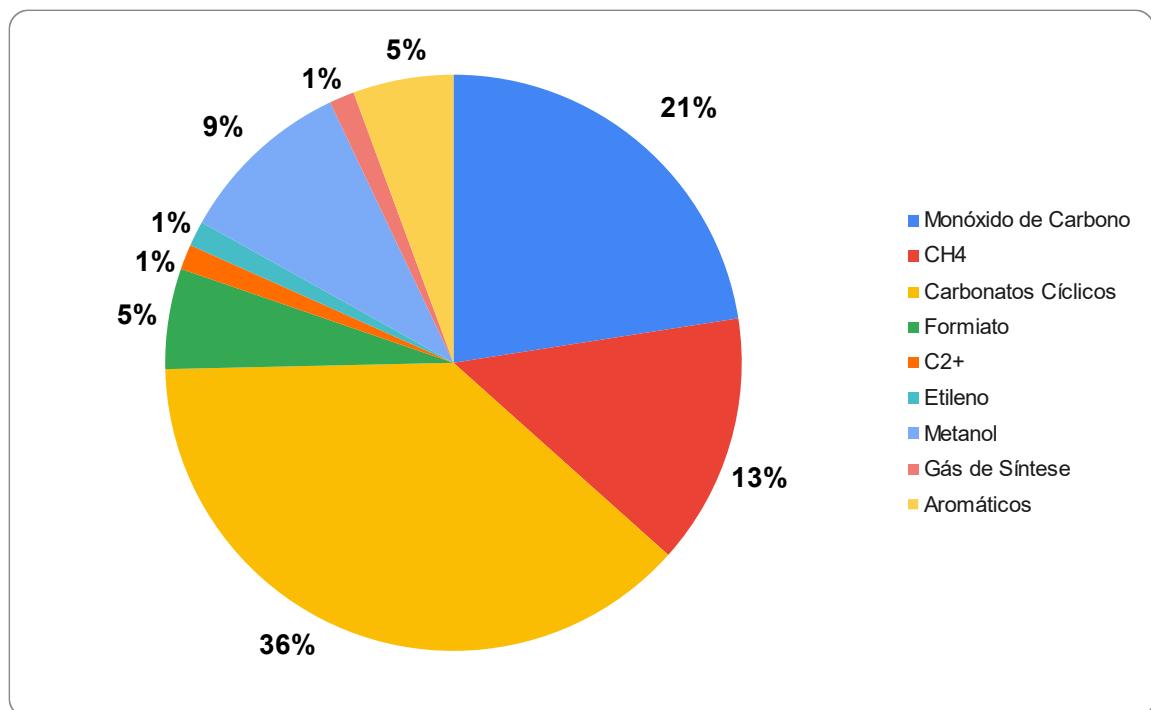
Figura 4.1 – Principais formas de captura de CO₂



Fonte: Adaptado de Yuan, Eden e Gani (YUAN; EDEN; GANI, 2015).

Com a revisão destes 76 artigos selecionados, observou-se que os produtos mais sintetizados a partir do CO₂ reutilizado são carbonatos cíclicos e monóxido de carbono (CO), conforme mostra o Gráfico 4.1.

Gráfico 4.1 – Principais produtos obtidos a partir da conversão de CO₂



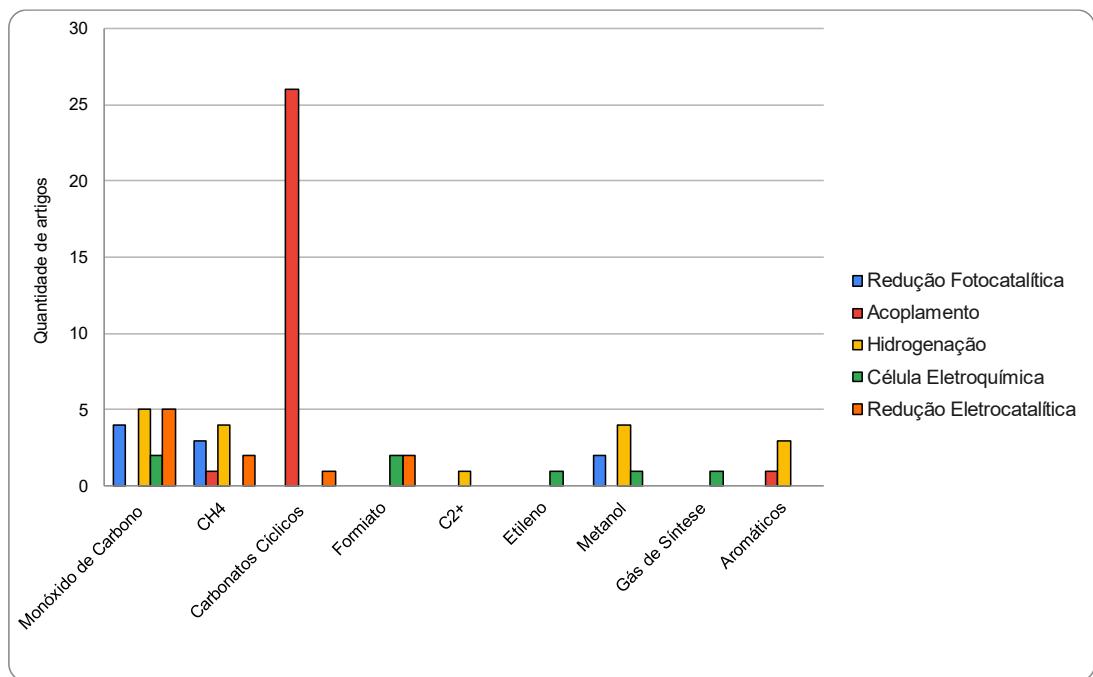
Fonte: Elaboração própria.

O metano (CH₄) também aparece como produto de destaque nas sínteses estudadas, pois é um produto resultante de diferentes reações com o CO₂, porém a aplicação desta síntese depende da demanda por este produto, já que a descoberta de poços de gás natural não-convencional maximiza a produção de CH₄ (YUAN; EDEN; GANI, 2015). Outros produtos, como etileno e outros C₂+ (produtos orgânicos com cadeias superiores a dois átomos de carbono) não se apresentaram como foco dos estudos para sínteses direcionadas a reciclagem do CO₂, por mais que existam reações que tornem o processo viável.

Alguns desses produtos podem ser obtidos a partir de outros que também estão contidos nesse estudo, o que pode interferir no quantitativo representado nos gráficos desta seção. Isto é, o metanol, por exemplo, apresenta como rota de síntese principal a partir do gás de síntese, que é uma mistura de CO e H₂, logo a utilização de CO₂ pode ser dada primeiramente para formação de CO e este ser direcionado para a produção de metanol.

Também foi estudado o tipo de processo que resulta em cada um dos produtos destacados acima, obtendo-se o resultado representado no Gráfico 4.2.

Gráfico 4.2 – Distribuição de processos para cada derivado de CO₂



Fonte: Elaboração própria.

Foi observado que havia cinco classes de processos que se destacavam na conversão catalítica do CO₂, de acordo com a reação realizada e produto obtido. A separação entre “célula eletroquímica” e “redução eletrocatalítica” foi dada de acordo com o termo utilizado pelo artigo e pelos produtos obtidos em cada um, isto é, os que se enquadram no primeiro grupo destacam ambas as reações ocorrendo (oxidação e redução), tendo mais de um produto em foco, enquanto os do segundo grupo enfatizam apenas a reação de redução.

Com isto, observa-se que, dos produtos destacados no gráfico anterior, os carbonatos cílicos são obtidos principalmente por meio de reações de acoplamento, enquanto o CO é obtido por meio de uma variedade maior de processos. Como ambos apresentaram maior relevância nos dados levantados, os dois produtos terão suas especificidades detalhadas nas próximas seções do presente trabalho.

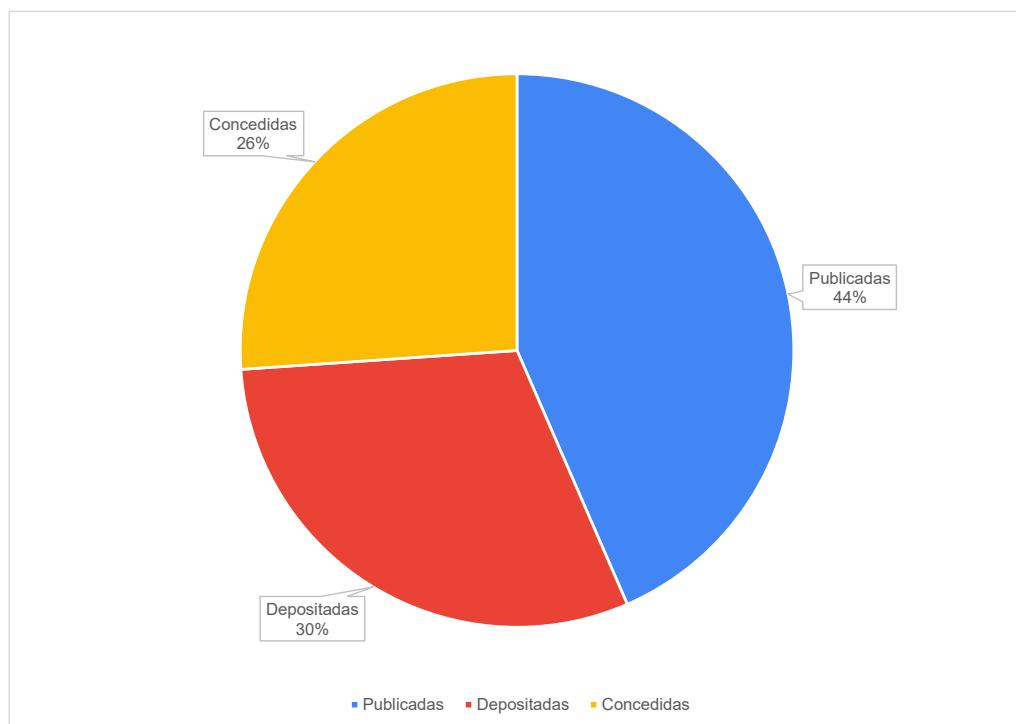
Por sua vez, o gás de síntese, que foi pouco citado, possui rota convencional de produção através da reação reversa de deslocamento gás-água (*water-gas shift* (RWGS)), mas que apresenta grande desvantagem no objetivo de reciclagem de CO₂, pois resulta em emissões deste último gás, mesmo que ele seja consumido em parte no processo. Outras rotas para obtenção deste produto apresentam desvantagens como alto custo, inativação do catalisador e produção de oxigênio (O₂), mas a exploração do gás não-convencional as coloca em posição de serem estudadas para viabilizá-las em escala industrial (YUAN; EDEN; GANI, 2015).

4.2 BUSCA DE PATENTES

A busca inicial de patentes resultou em 27 documentos registrados, de forma que a maior parte tratava da conversão de CO₂ sem a especificação de um produto-alvo. Destas, quatro não abordavam a conversão do CO₂ e foram desconsideradas das análises. Das 23 restantes, apenas três destes documentos não tratavam exclusivamente da conversão catalítica do CO₂ (que foi utilizada como foco para a busca de artigos), explicitando-se as tecnologias de absorção para obtenção de carbonatos a partir do gás capturado – logo, enquadravam-se na categoria de captura do CO₂.

As patentes encontradas possuíam três *status* registrados: publicadas, depositadas e concedidas. A partir disso, foi elaborado o Gráfico 4.3, que apresenta que a maior parte (44%) se encontra em fase de publicação.

Gráfico 4.3 – Status das patentes analisadas



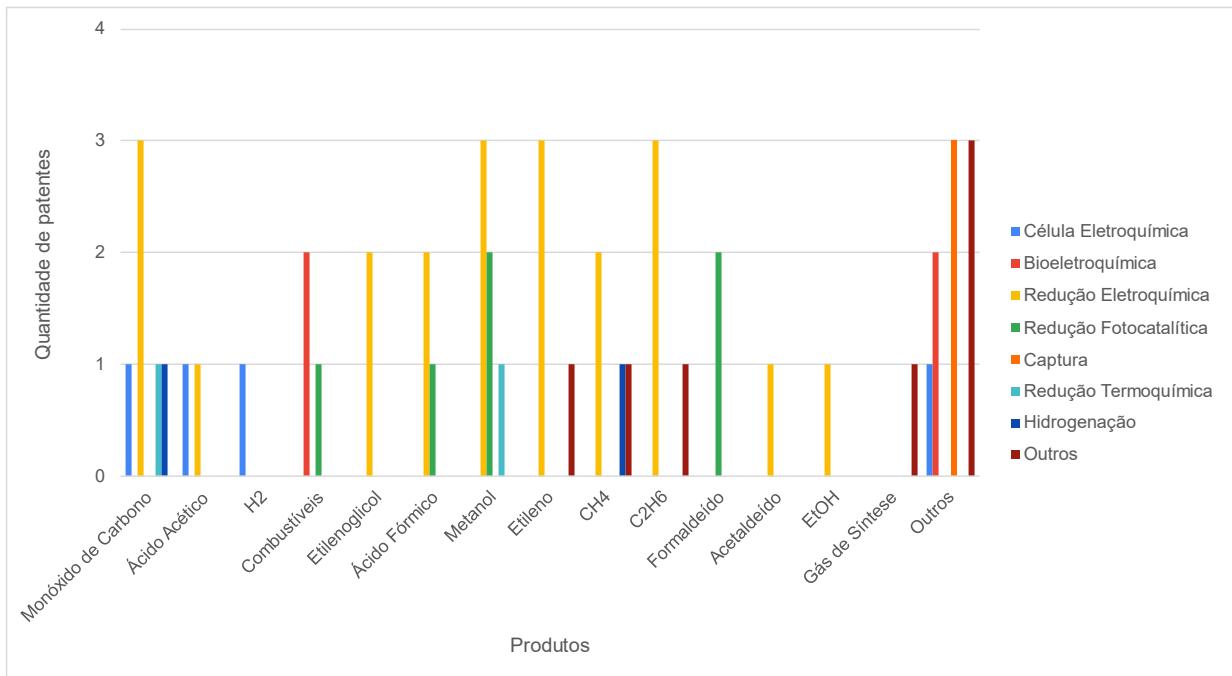
Fonte: Elaboração própria

Dentre as patentes concedidas e depositadas, o produto que se destaca é o monóxido de carbono, que aparece em duas das seis. Outros produtos que estão neste grupo incluem metanol, metano e etileno, por exemplo.

Considerando os produtos citados como exemplo nos documentos em que um produto específico não era indicado, foram elaborados os gráficos Gráfico 4.4 e Gráfico 4.5, que mostram que o principal objetivo da conversão do CO₂, de forma geral, é a obtenção de monóxido de carbono e metanol através de redução eletroquímica. O Gráfico 4.4 evidencia os

processos registrados nestas patentes utilizados para a obtenção de cada produto destacado na pesquisa.

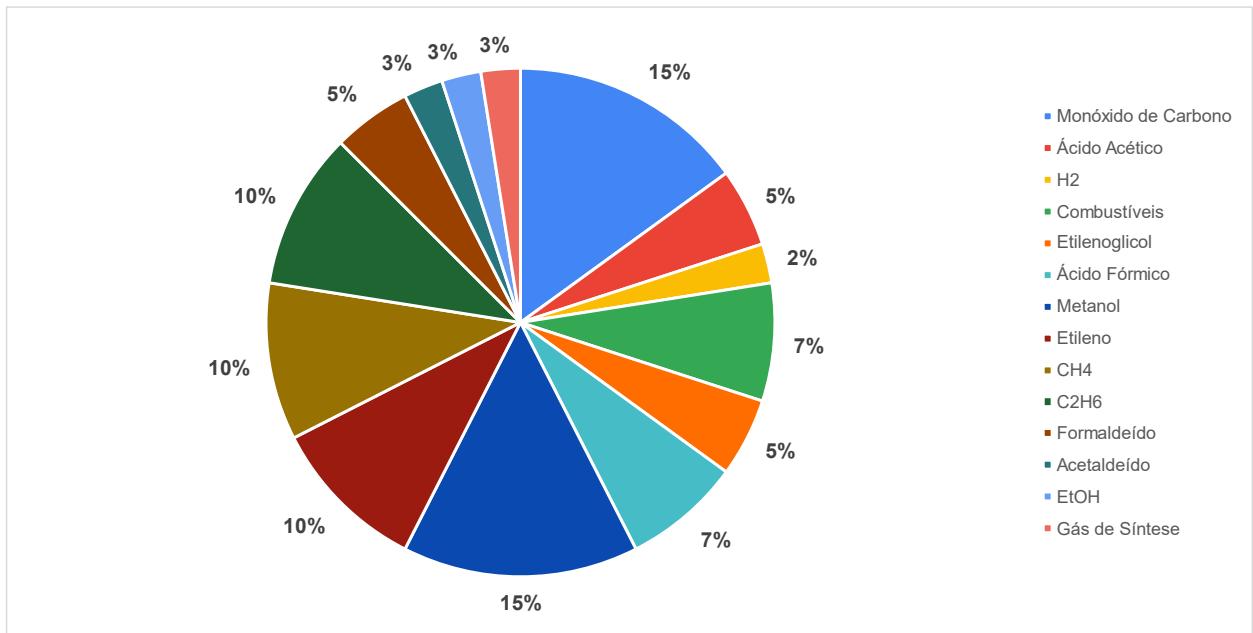
Gráfico 4.4 – Processos utilizados para obtenção de cada produto



Fonte: Elaboração própria.

Para construção do Gráfico 4.5, foram considerados apenas os principais produtos, logo não foi registrada a categoria “outros” observada anteriormente, pois tratava-se de produtos específicos, sem aplicações gerais para a indústria química, que apareceram apenas uma vez cada na busca geral de patentes. A partir deste gráfico, é possível observar que o CO e o metanol foram os produtos mais citados (15% das patentes).

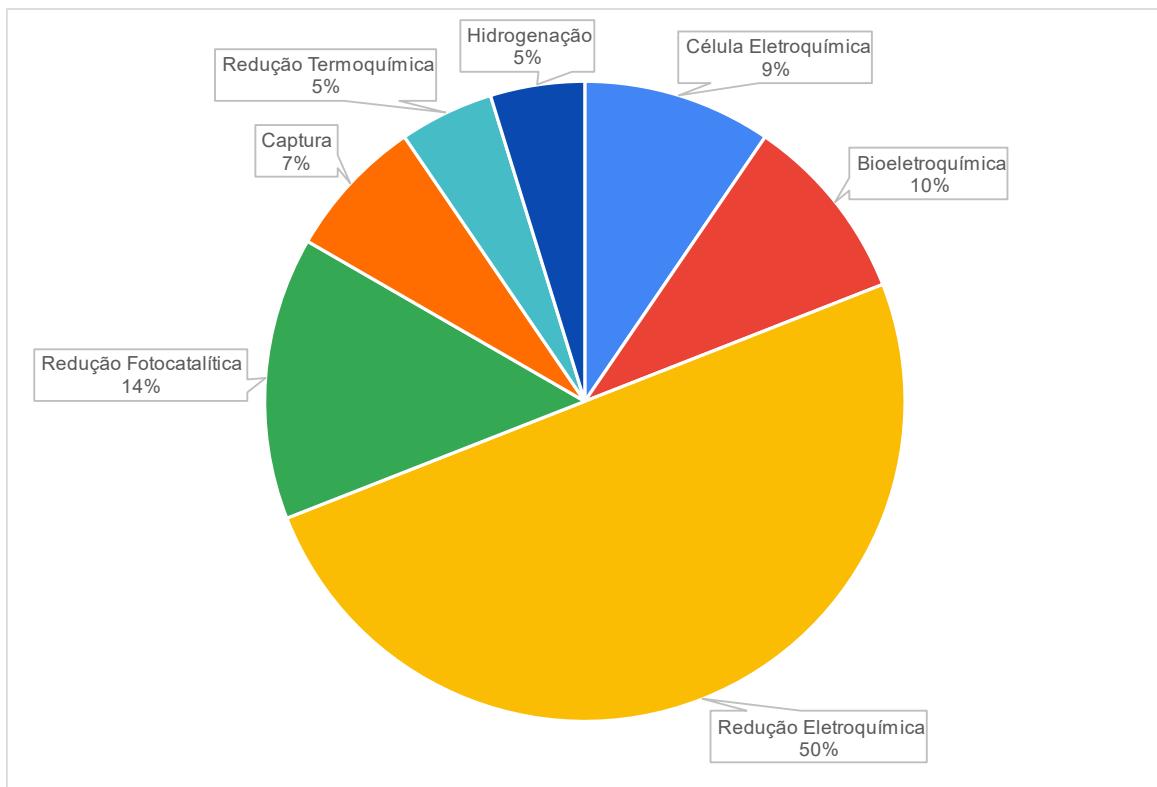
Gráfico 4.5 – Distribuição de produtos obtidos na conversão de CO₂



Fonte: Elaboração própria.

Além disso, foi observado que a técnica mais utilizada foi a de redução eletroquímica, conforme evidencia o Gráfico 4.6, que pode gerar metano, etano e ácido fórmico, por exemplo.

Gráfico 4.6 – Principais processos para a conversão do CO₂

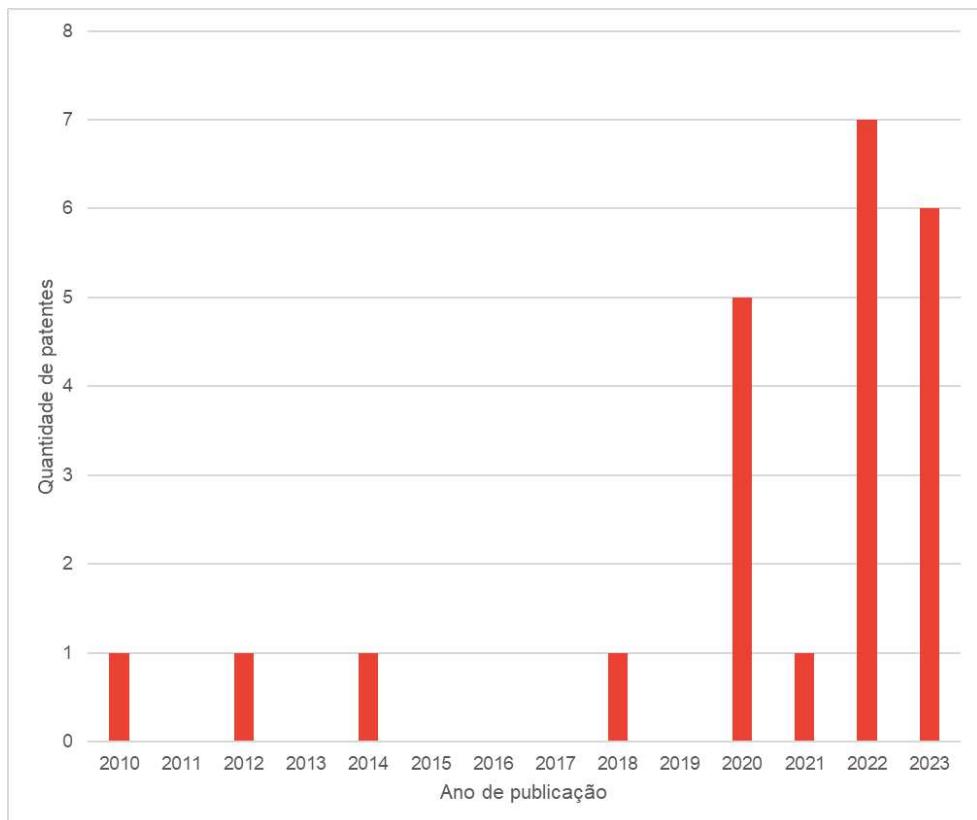


Fonte: elaboração própria.

Nesta classificação diferencia-se “redução eletroquímica” de “célula eletroquímica” de acordo com o termo utilizado pela própria patente e pelo foco do processo relatado, seguindo a mesma lógica utilizada para o estudo de artigos.

Através da plataforma *Patentscope*, obteve-se os dados para construção do gráfico referente ao ano de publicação de cada patente (Gráfico 4.7). A partir deste gráfico, é possível notar que a relevância da conversão de CO₂ em produtos de maior valor agregado é crescente nos últimos anos, já que a primeira patente registrada com esses termos é de 2010 e os últimos dois anos apresentaram um total de sete e seis patentes publicadas, respectivamente. Este gráfico considera apenas a data de publicação das patentes, incluindo as que estão publicadas, concedidas e depositadas.

Gráfico 4.7 – Número de patentes publicadas por ano



Fonte: Elaboração própria

A plataforma também foi utilizada para a coleta de dados da Tabela 4.1, que mostra a quantidade e as características das patentes em função do código. Este código é padronizado e, a partir dele, é possível reconhecer informações contidas no documento, como produtos envolvidos e tecnologias registradas. Por exemplo, uma patente com código C25B 1/23

apresenta a legenda registrada na Figura 4.2. Além disso, é importante destacar que cada patente pode apresentar mais de um código associado.

Figura 4.2 – Legenda para códigos de patentes

C	QUÍMICA; METALURGIA
25	PROCESSOS ELETROLÍTICOS OU ELETROFORÉTICOS; APARELHOS PARA ESTE FIM
B	PROCESSOS ELETROLÍTICOS OU ELETROFORÉTICOS PARA A PRODUÇÃO DE COMPOSTOS OU DE NÃO METAIS; APARELHOS PARA ESSE FIM
1	Produção eletrolítica de compostos inorgânicos ou de não metais
01	Produtos
23	Monóxido de carbono ou gás de síntese

Fonte: Patentscope (2024)

Na Tabela 4.1, nota-se que há grande quantidade de patentes que tratam do transporte do CO₂, já que este é um desafio em grande parte das aplicações deste gás. As patentes que estão focadas em catalisadores ou processos eletrolíticos nem sempre apresentam um produto específico em seu registro, logo os códigos destes documentos não apresentam letras ou números relacionados a determinados compostos. Isto é, nem todas as patentes publicadas têm como objetivo restringir o produto obtido no processo em questão, algumas são registradas em nome do catalisador como inovação.

Tabela 4.1 – Detalhamento das informações das áreas de aplicação e produtos citados em função da codificação das patentes

Código	Quantidade de Patentes	Área de aplicação	Produtos Citados
B01J	9	Transporte, catalisadores	Patentes focadas em catalisadores
B01D	8	Transporte, separação de gases	Não especificado
C25B	8	Metalurgia, processo eletrolítico para produção de ametais	CO, gás de síntese, compostos oxigenados
C07C	6	Reações orgânicas	Alcanos
C01B	5	Separação de gases, metalurgia, processo eletrolítico para produção de ametais	CO, gás de síntese, metano

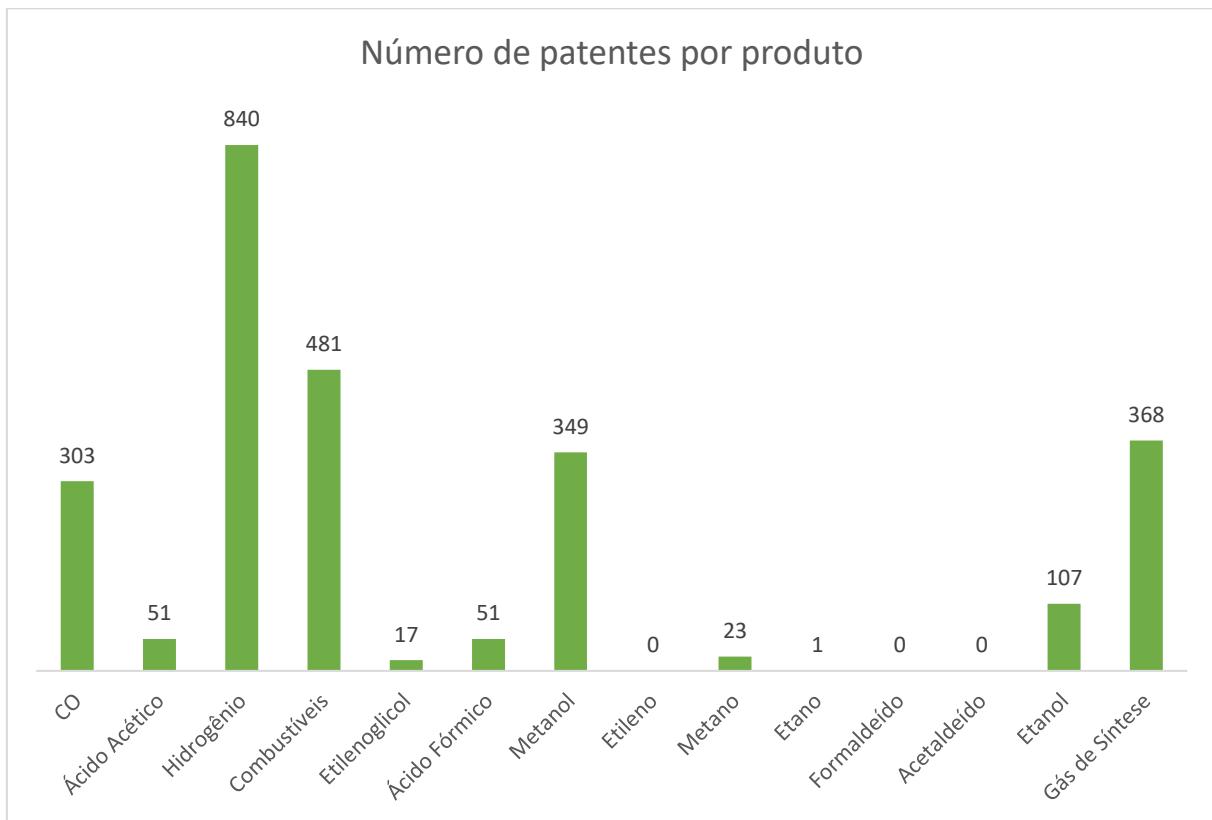
C12P	3	Fermentação, processos bioquímicos	Compostos hidroxilados
H01M	3	Conversão de energia	Patentes focadas em eletrodos
B82Y	2	Transporte, nanotecnologia	Não especificado
C01F	2	Metalurgia, processos inorgânicos	Carbonatos
C02F	2	Tratamento de resíduos	Compostos orgânicos oxigenados

Fonte: Elaboração própria

Em relação ao país de publicação das patentes podem ser publicadas com o Tratado de Cooperação em matéria de Patentes (PCT), que consiste em uma forma de registrar uma patente simultaneamente em diversos países, controlada pela Organização Mundial da Propriedade Intelectual (OMPI). Ainda assim, foi observado que a China consta com o maior número de patentes, sendo 13 ao total, seguida das sete publicadas no PCT.

Ao substituir o termo “*value added*” das palavras buscadas pelo nome dos produtos destacados, encontrou-se uma grande quantidade de patentes que não foram listadas pela plataforma na pesquisa generalizada. A quantidade de resultados encontrada para cada produto está registrada no Gráfico 4.8.

Gráfico 4.8 – Quantidade de patentes encontradas para cada produto



Fonte: Elaboração própria

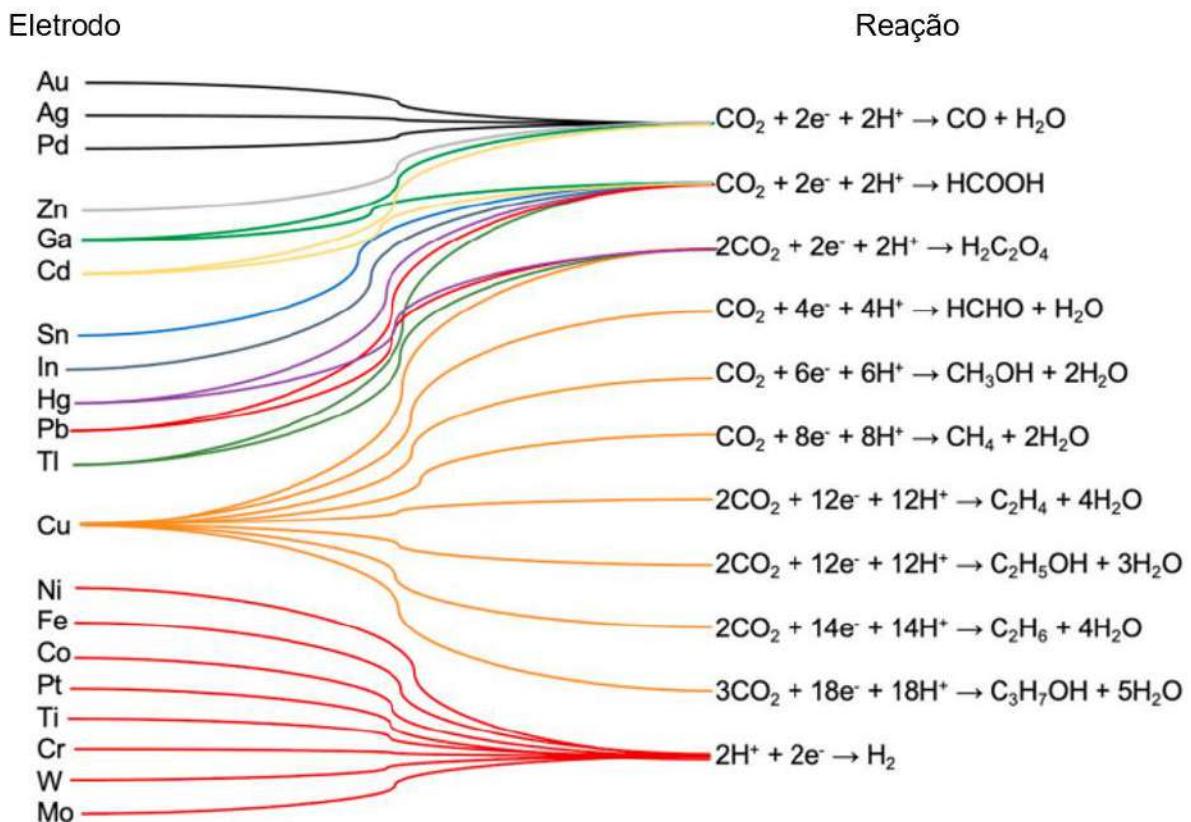
É possível que o alto número registrado para o hidrogênio seja justificável pela presença desse composto em diversas reações, isto é, é provável que parte destas patentes não tratem da conversão do CO₂ em H₂, mas sim da utilização do H₂ para outras conversões. Ademais, esta pesquisa também destaca o CO, o metanol e o gás de síntese como grandes produtos de interesse para a utilização do CO₂, em acordo com a pesquisa generalizada.

4.3 PRINCIPAIS ROTAS DE TRANSFORMAÇÃO DO CO₂

As principais rotas de conversão catalítica do CO₂ registradas nos artigos analisados baseiam-se na redução do gás – por meio de células eletroquímicas ou fotocatálise –, na hidrogenação e na reação de acoplamento. Cada rota apresenta um desafio específico a ser superado, tanto para a aplicação em larga escala que não é realizada, como para o melhor aproveitamento do dióxido de carbono em termos ambientais.

Tais rotas apresentam variações nos produtos obtidos de acordo, por exemplo, com o ajuste dos parâmetros e condições operacionais. A Figura 4.3 apresenta os produtos obtidos com a redução catalítica do CO₂ de acordo com o eletrodo utilizado na reação:

Figura 4.3 – Reações do CO₂ em função do eletrodo usado



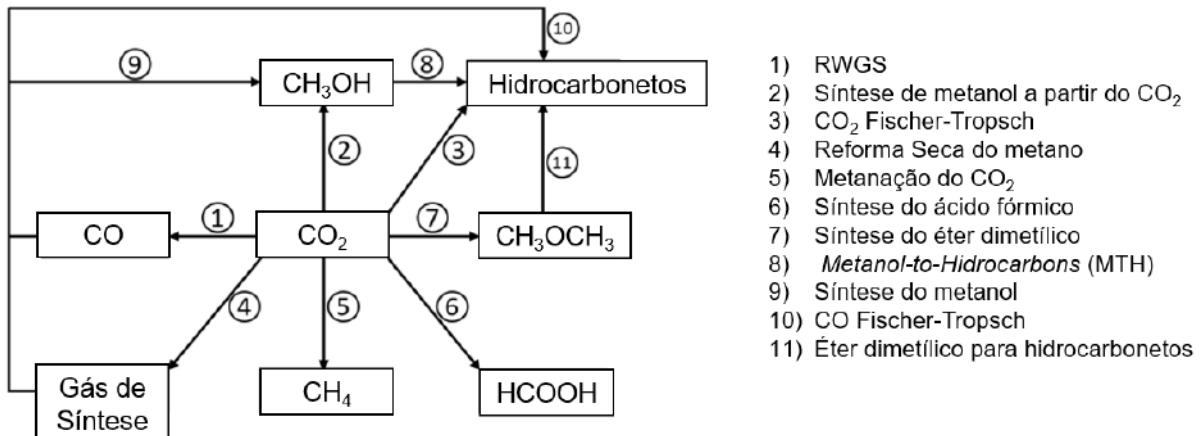
Fonte: Adaptado (EREN; ÖZKAR, 2021)

Geralmente as técnicas não resultam em produtos puros, mas sim em misturas de produtos de maior valor agregado, que podem ser separados posteriormente e direcionados para diferentes aplicações. Os produtos obtidos, em sua maioria, são blocos de construção da indústria química, o que ressalta a importância da conversão do CO₂ economicamente viável para que o custo de produção continue vantajoso em rotas favoráveis ao meio ambiente.

Estudos destacam que, em termos econômicos, a redução eletrocatalítica do CO₂ é mais favorável para obtenção em larga escala de dois produtos: monóxido de carbono e ácido fórmico. Tal afirmação é baseada no consumo de energia necessária para a formação de compostos com cadeia carbônica mais longa, que é maior do que o necessário para estes dois produtos, de forma que o processo não se torna vantajoso mesmo que o mercado para compostos C₂-C₄ seja maior do que o de compostos C₁ (JIN et al., 2021).

A Figura 4.4 representa uma série de processos pelos quais o CO₂ pode ser submetido para obtenção de produtos de maior interesse para a indústria química. Algumas destas reações já são aplicadas em níveis industriais, com produção em larga escala, como as rotas de produção do metanol, por exemplo.

Figura 4.4 – Rotas de conversão do CO₂



Fonte: Adaptado (REN et al., 2022)

Neste esquema, os processos relatados também consistem em formas de conversão catalítica do CO₂. Com a dificuldade de ativação da molécula de CO₂, grande parte destas reações necessita de altas temperaturas para ocorrer, logo a utilização de catalisadores torna-se uma estratégia necessária para que as conversões sejam viáveis em grande escala.

Dos processos citados nos gráficos 4.2 e 4.6, pode-se destacar também o processo de redução fotocatalítica, que apresentou destaque nas pesquisas, mas não se mostra como a rota principal de obtenção dos principais produtos. Conforme relatado por MUIURURI et al. (2022), esse processo é baseado na fotossíntese e visa realizá-la de forma artificial, em temperatura ambiente, o que pode ser feito através de nanocatalisadores semicondutores capazes de absorver luz.

4.4 PRINCIPAIS PRODUTOS OBTIDOS A PARTIR DA CONVERSÃO CATALÍTICA DO CO₂

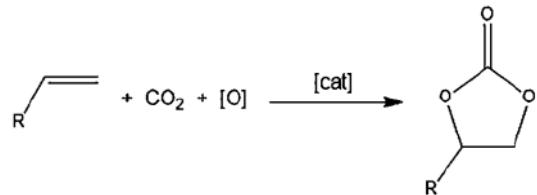
4.4.1 Carbonatos Cíclicos

Os carbonatos cíclicos possuem aplicações como solventes apróticos e são utilizados, por exemplo, em baterias de lítio (TOPHAM et al., 2014). Podem ser aplicados também como monômeros para obtenção de policarbonatos e outros polímeros, além de diversas sínteses na química fina (LOPES; RIBEIRO; MARTINS, 2020).

Uma rota de obtenção dos carbonatos cíclicos que é estudada e ainda se encontra em fase de desenvolvimento é a carboxilação oxidativa direta de olefinas, cuja reação está exemplificada de forma genérica na Figura 4.5. Estudos relatam, por exemplo, a síntese do carbonato de estireno, que utiliza CO₂ na pressão de 50 bar e O₂ na pressão de 3 bar, mas que

resultou em rendimentos de 20 a 30% somente. (STYRING; QUADRELLI; ARMSTRONG, 2015):

Figura 4.5 – Representação da carboxilação oxidativa de olefinas

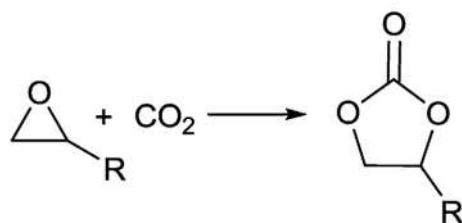


Fonte: (STYRING; QUADRELLI; ARMSTRONG, 2015)

Esta rota apresenta o desafio de criar um sistema que seja favorável para a ocorrência das duas etapas da reação: a epoxidação, que é seguida da carboxilação. Neste sentido, são estudados catalisadores e meios que permitam que ambas as etapas ocorram, resultando em um produto específico, com pureza a nível comercialmente vantajoso (STYRING; QUADRELLI; ARMSTRONG, 2015).

De acordo com os artigos estudados, os carbonatos cílicos são obtidos principalmente através da reação de acoplamento realizada com o CO₂ e determinado epóxido (que depende do composto a ser obtido), representada esquematicamente na Figura 4.6. Os artigos analisados possuíam como objetivo, principalmente, o estudo do catalisador para estas reações, de modo que os epóxidos eram escolhidos de maneira que se adaptassem como reação “modelo” para o estudo em questão. Neste cenário, os epóxidos mais utilizados incluem o óxido de estireno, óxido de etileno, óxido de propileno e a epicloridrina.

Figura 4.6 – Representação da reação de acoplamento do CO₂ com epóxido



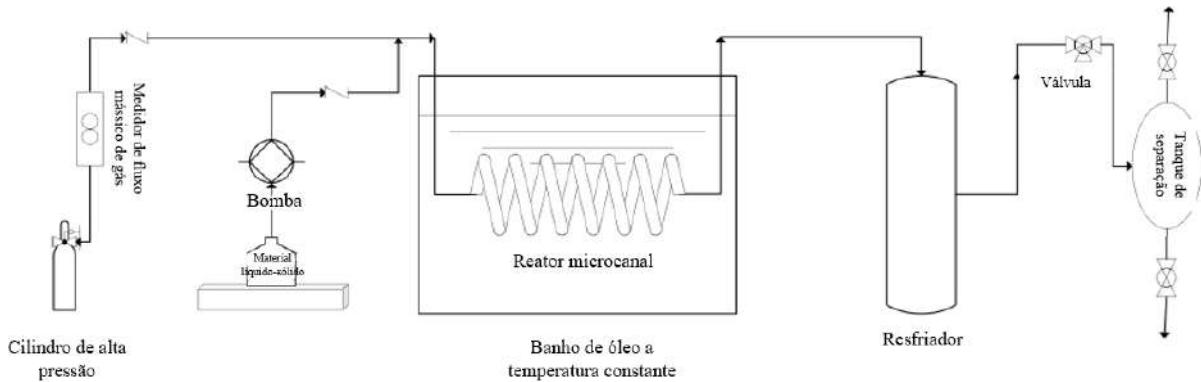
Fonte: (YU et al., 2016)

Estudos também são realizados visando a realização da reação em condições ambientais. Por exemplo, para a conversão do óxido de propileno em escala laboratorial, pode-se utilizar CO₂ a 1 atm e temperatura do reator de 25 °C, com catalisador a base de microesferas poliméricas porosas contendo cobalto, conforme relata ZHANG et al (2022).

Uma grande variedade de materiais pode ser aplicada como catalisador da síntese de carbonatos cílicos via cicloadição (ou acoplamento) do CO₂ com epóxidos. Pode-se destacar como exemplo os líquidos iônicos, que são estudados por permitirem a transferência de massa

ao solubilizarem os reagentes do processo. Um possível esquema para tal está representado em Figura 4.7, que consiste no fluxograma do processo em nível experimental, com objetivo de avaliar a eficiência do catalisador utilizando um microrreator (CUI et al., 2023).

Figura 4.7 – Esquema experimental da síntese de carbonatos cílicos em microrreatores

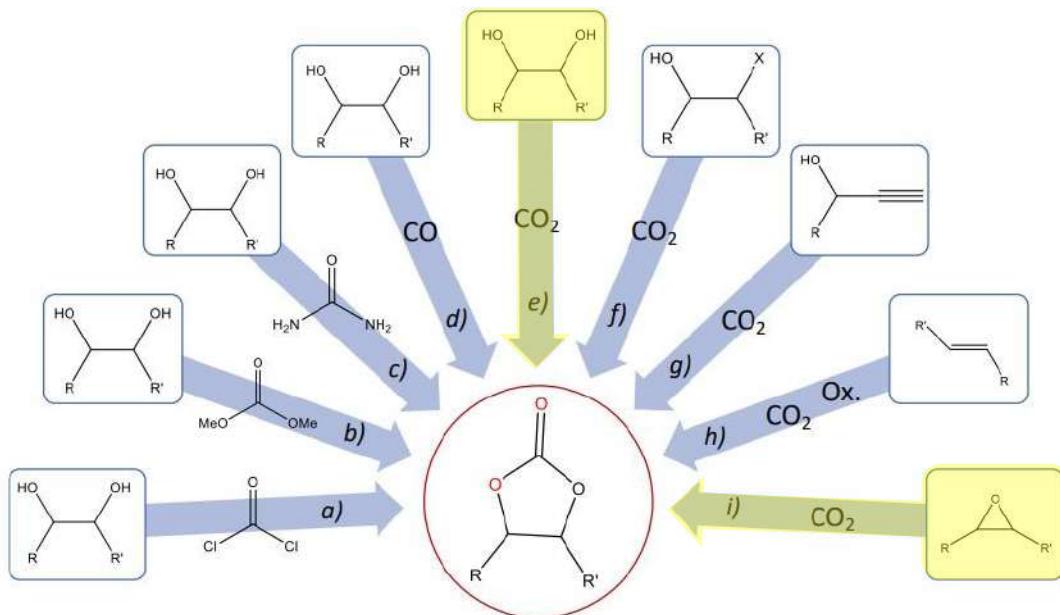


Fonte: Adaptado (CUI et al., 2023)

O esquema representa a mistura do CO_2 (que estava no cilindro) com o líquido iônico (preparado antes da bomba, a partir de um poliol sólido e imidazol) antes da corrente ser direcionada para o microrreator, onde ocorre a reação de acoplamento. Neste estudo, as condições utilizadas foram de 80 °C e 1 MPa (aproximadamente 10 atm) (CUI et al., 2023), logo aplicou-se condições mais drásticas do que na aplicação de catalisadores de microesferas porosas. Porém, este esquema não representa um processo que pode ser aplicado em larga escala, logo, para utilização dos líquidos iônicos como catalisadores em grandes produções seriam necessárias muitas adaptações para a implementação do processo econômica e tecnologicamente viável.

A Figura 4.8 apresenta diferentes rotas de obtenção dos carbonatos cílicos, das quais cinco utilizam o CO_2 e, destas, por sua vez, as que mais se destacam são as que tem como matéria-prima os epóxidos e os dióis (itens *i* e *e* na figura, respectivamente).

Figura 4.8 – Rotas de produção dos carbonatos cílicos



a) Fosgênio; b) Carbonato dimetílico; c) Ureia; d) CO; e) CO₂ e dióis; f) Haloídrinas; g) Álcool propargílico; h) alcenos; i) CO₂ e epóxidos

Fonte: Adaptado (LOPES; RIBEIRO; MARTINS, 2020)

Além das rotas que utilizam diretamente o CO₂, vale ressaltar que a ureia, por exemplo, é um dos produtos mais obtidos a partir deste gás e pode ser convertida em carbonatos, de forma a criar um processo de utilização indireta do dióxido de carbono na síntese dos produtos de interesse. A rota utilizando ureia e diol apresenta vantagens principalmente em termos econômicos, por utilizar insumos de baixo custo e condições brandas para a reação (LOPES; RIBEIRO; MARTINS, 2020).

Inicialmente, a obtenção dos carbonatos cílicos era feita a partir do fosgênio (rota *a* na Figura 4.8), porém, buscou-se uma alternativa devido à toxicidade deste composto. Desta forma, atualmente a obtenção em escala industrial dos carbonatos cílicos é dada geralmente pelo acoplamento do CO₂ com epóxidos, o que condiz com os artigos revisados, em temperatura ambiente e baixas pressões de CO₂ (devido ao avanço do desenvolvimento dos catalisadores).

Porém, a rota usada atualmente também apresenta problemas, tais como a síntese dos epóxidos (que são voláteis), de forma que a síntese a partir do CO₂ e dióis se mostra como uma opção, para que a rota de obtenção dos carbonatos seja um processo mais verde e menos custoso, pois os dióis podem ser obtidos de formas mais sustentáveis como a partir da biomassa.

A rota via epóxidos também apresenta o desafio de ser realizada em sistemas gás-líquido, portanto deve-se analisar a estrutura do reator para que a transferência de massa ocorra de maneira adequada. Isto é, estes sistemas necessitam de estudos específicos mesmo para os

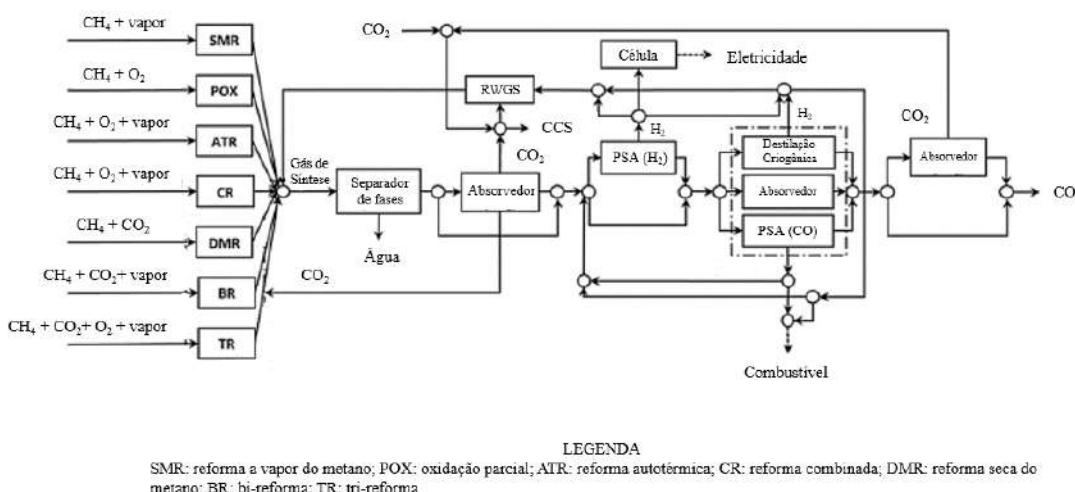
catalisadores – geralmente utiliza-se catálise homogênea, porém a heterogênea é apontada em alguns estudos como melhoria para problemas como impurezas contidas no CO₂ capturado (LOPES; RIBEIRO; MARTINS, 2020).

Portanto, verifica-se que para os carbonatos cíclicos, a grande maioria dos estudos e inovações possui o objetivo de melhorar a rota já utilizada em larga escala, por meio de novos catalisadores e pequenas modificações tecnológicas. Porém, também são realizadas pesquisas para a substituição da matéria-prima, para que o processo seja mais alinhado com as metas ambientais.

4.4.2 Monóxido de Carbono

As principais rotas de produção de monóxido de carbono utilizadas em escala industrial são a gaseificação do carvão, a reforma a vapor do metano e a oxidação parcial de hidrocarbonetos (KÜNGAS, 2020). Essas metodologias apresentam a desvantagem de utilizarem alto conteúdo de carbono, o que não contribui para o processo de descarbonização das sínteses de diversos materiais. Um exemplo esquemático dos processos capazes de gerar CO está representado na Figura 4.9.

Figura 4.9 – Rotas de produção do CO a partir de CH₄



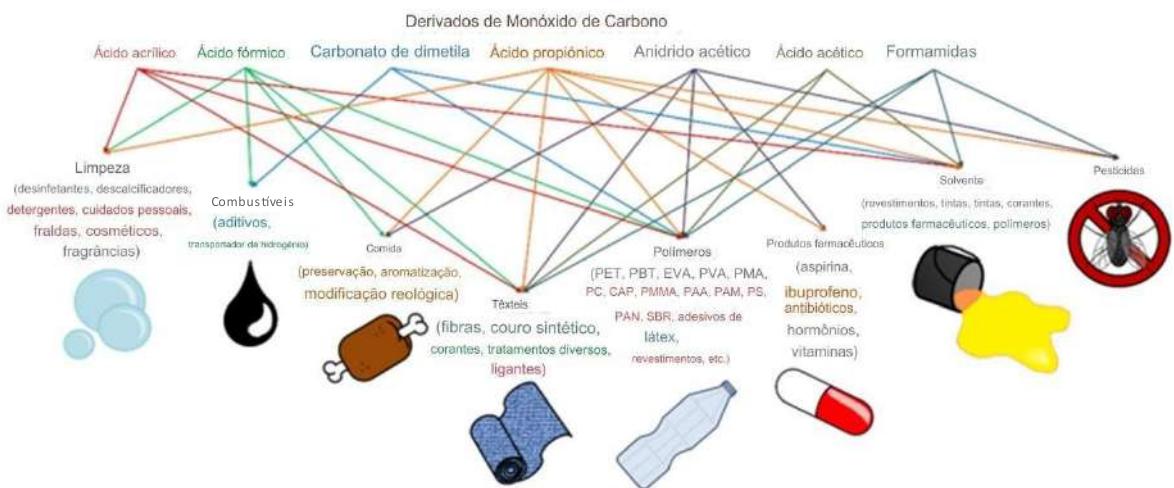
Fonte: Adaptado (MEDRANO-GARCÍA; RUIZ-FEMENIA; CABALLERO, 2019)

O monóxido de carbono também pode ser obtido através da reforma seca do metano (DMR), que gera gás de síntese (mistura de CO com gás hidrogênio (H₂)), seguida da separação do gás de interesse. Grande parte do CO sintetizado através de diferentes rotas é como parte do gás de síntese, logo deve-se observar se a rota adotada resulta em uma mistura com maior teor de monóxido ou de hidrogênio. Isto é, ao utilizar a reforma a vapor do metano (SMR, do inglês

Steam Methane Reform), por exemplo, obtém-se gás de síntese rico em hidrogênio, enquanto com a utilização de reforma seca (CO₂ como agente da reação) tem-se concentração mais alta de CO (MEDRANO-GARCÍA; RUIZ-FEMENIA; CABALLERO, 2019).

Na forma de gás de síntese, o monóxido de carbono é bastante aplicado industrialmente na reação de Fischer-Tropsch para formação de hidrocarbonetos líquidos (ALLI et al., 2023). Pode ser aplicado para obtenção de diversos ácidos, anidridos e outros compostos, tais como ácido acético (através da carbonilação do metanol), ácido fórmico, ácido propanoico, anidrido acético e dimetilformamida. Além disso, apresenta importância no setor metalúrgico, pois é aplicado na redução de óxidos para obtenção de metais (tais como ferro, níquel e cromo) com pureza elevada (KÜNGAS, 2020). A Figura 4.10 apresenta um esquema dos produtos que podem ser obtidos indiretamente a partir do CO.

Figura 4.10 – Produtos derivados do monóxido de carbono



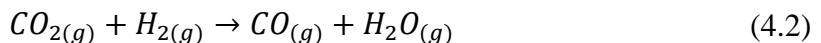
Fonte: Adaptado (MEDRANO-GARCÍA; RUIZ-FEMENIA; CABALLERO, 2019)

De acordo com os artigos analisados, a obtenção de CO a partir do CO₂ é dada majoritariamente a partir da reação de redução do dióxido, que apresenta como principal desafio a alta temperatura requerida, logo destaca-se a importância do estudo de catalisadores que permitam a ocorrência da reação em condições viáveis, conforme equação 4.1 (ALLI et al., 2023):



Outra reação que permite a obtenção de CO a partir do CO₂ é a *water-gas shift* reversa (RWGS). Conforme citado anteriormente, esta é uma maneira de obter-se gás de síntese, mas estudos mostram que o controle da temperatura e o emprego do catalisador adequado pode

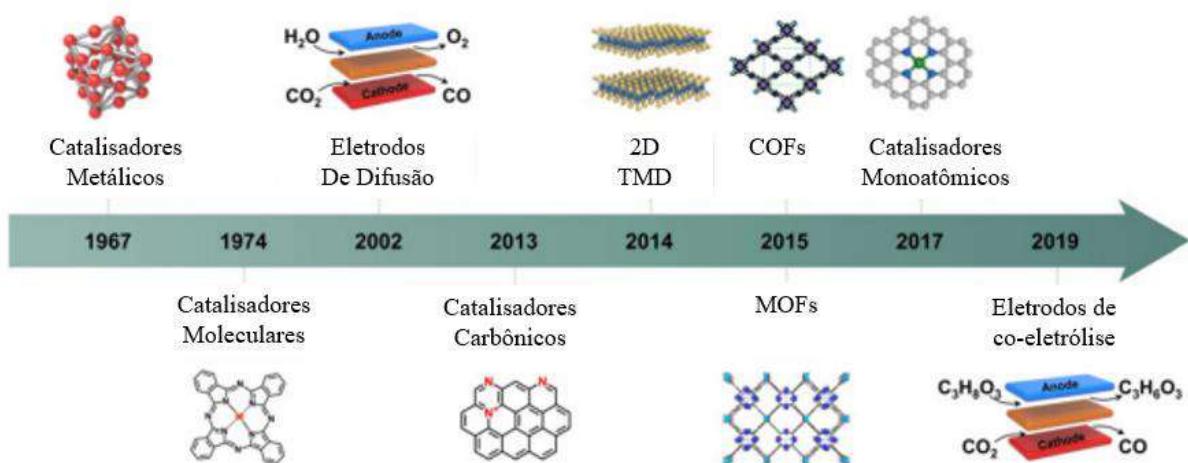
aumentar a seletividade para o monóxido de carbono, conforme equação 4.2 (TAWALBEH et al., 2023):



Um dos principais desafios enfrentados pela geração convencional de monóxido de carbono é o transporte e armazenamento do gás. Para aproveitar a integração energética, é comum que esse gás seja produzido em larga escala em indústrias centralizadas, mas torna-se caro e perigoso transportá-lo através de cilindros ou de tubulações (KÜNGAS, 2020). Neste sentido, evidencia-se a rota baseada na redução do CO₂ como uma forma de minimizar estes riscos, pois esta técnica permite que a obtenção ocorra em locais estratégicos, próximos ao local onde o gás será utilizado, em menor escala – produzindo apenas o necessário para a síntese em que será aplicado e com células localizadas nessas indústrias – e permite com que o gás a ser transportado seja o CO₂ ao invés de CO.

Conforme citado anteriormente, o monóxido de carbono é um dos poucos produtos que apresenta viabilidade econômica para ser obtido através da conversão eletrocatalítica do CO₂, apresentando seletividade próxima de 100% (geralmente expressa em eficiência de Faraday para este tipo de processo, que consiste na medida da eficiência com que a carga é transferida para ocorrência da reação). O custo deste processo eletrolítico depende principalmente do consumo de energia, enquanto sua implementação leva em consideração o custo do eletrocatalisador, logo, para que esta aplicação do CO₂ seja feita em escala cada vez maiores, ao longo dos anos foram desenvolvidos diversos catalisadores capazes de otimizar o processo, conforme ilustra a Figura 4.11 (JIN et al., 2021).

Figura 4.11 – Linha do tempo da pesquisa de catalisadores para obtenção de CO



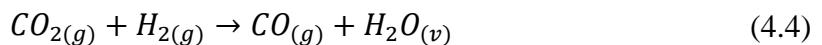
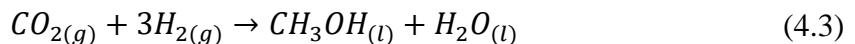
Fonte: Adaptado (JIN et al., 2021)

O desenvolvimento e aprimoramento da rota eletrocatalítica é interessante para a obtenção de CO pois a rota convencional (RWGS) depende de altas temperaturas (acima de

400 °C) para ocorrência da reação, consumindo mais energia que a eletrólise (JIN et al., 2021). Portanto, entende-se que o estudo para a conversão do CO₂ em CO é dado principalmente em duas vertentes: uma que visa o desenvolvimento de catalisadores que permitam diminuir a temperatura necessária para o processo de RWGS e outra que tem como objetivo o desenvolvimento de um processo alternativo a este, com menor consumo e maior seletividade para o produto em questão.

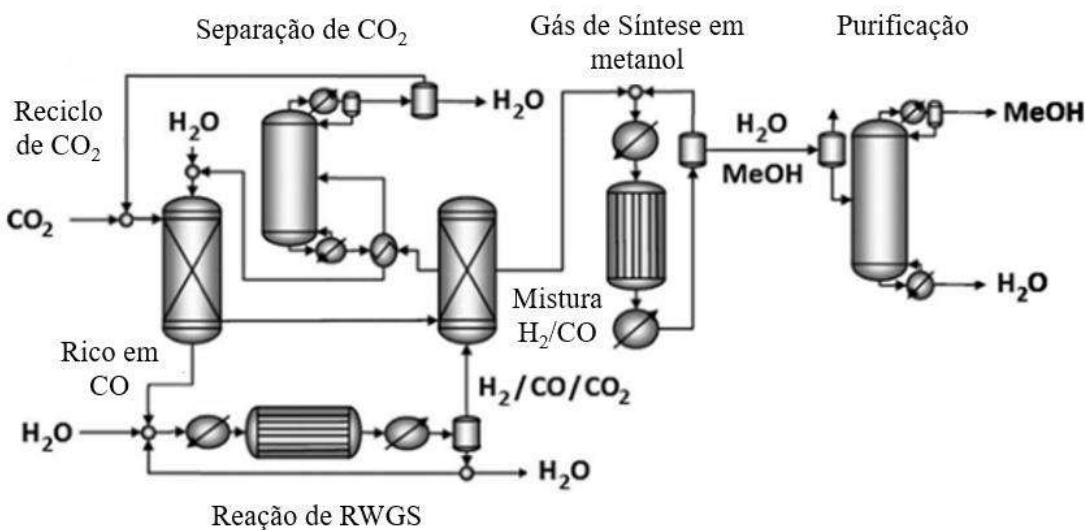
4.4.3 Metanol

O metanol é produzido industrialmente a partir gás de síntese (CO + H₂) obtido de matérias-primas variadas, utilizando processo de oxidação parcial para matérias-primas pesadas, ou reforma a vapor para matérias-primas leves. Tecnicamente também é possível obter o metanol diretamente a partir do CO₂. As equações 4.3 a 4.5 representam a hidrogenação do CO e do CO₂, que são reações que permitem a síntese deste álcool (HU; GUILDE; SUIB, 2013):



A equação 4.5 representa a principal rota utilizada em larga escala no mundo. Com a reação sendo aplicada desde 1928, o processo em questão sofreu mudanças que permitiram a realização da síntese em pressões mais baixas e com maior pureza. Como o gás de síntese pode ser obtido a partir do CO₂ por meio de RWGS (conforme relatado anteriormente para produção de CO), é possível integrar os processos para a criação de plantas produtoras de metanol a partir do CO₂ – como já existe em países da Ásia e da Europa. A Figura 4.12 apresenta a representação esquemática deste processo (STYRING; QUADRELLI; ARMSTRONG, 2015).

Figura 4.12 – Produção de metanol a partir do CO₂



Fonte: Adaptado (STYRING; QUADRELLI; ARMSTRONG, 2015)

Neste processo, observa-se primeiramente a conversão do CO₂ em gás de síntese, com separador para que haja reciclo e reaproveitamento do CO₂ que não reagiu. A corrente rica em CO é direcionada para reação de shift e a mistura resultante também é levada para o reator onde ocorre a formação de metanol. Por último, realiza-se a separação do metanol para que seja obtido com pureza elevada e adequado para aplicação na síntese de derivados. A reação que gera metanol é realizada a 250 °C e pressões entre 50 e 100 atm, com catalisadores de óxidos metálicos (como Cu/ZnO) (STYRING; QUADRELLI; ARMSTRONG, 2015).

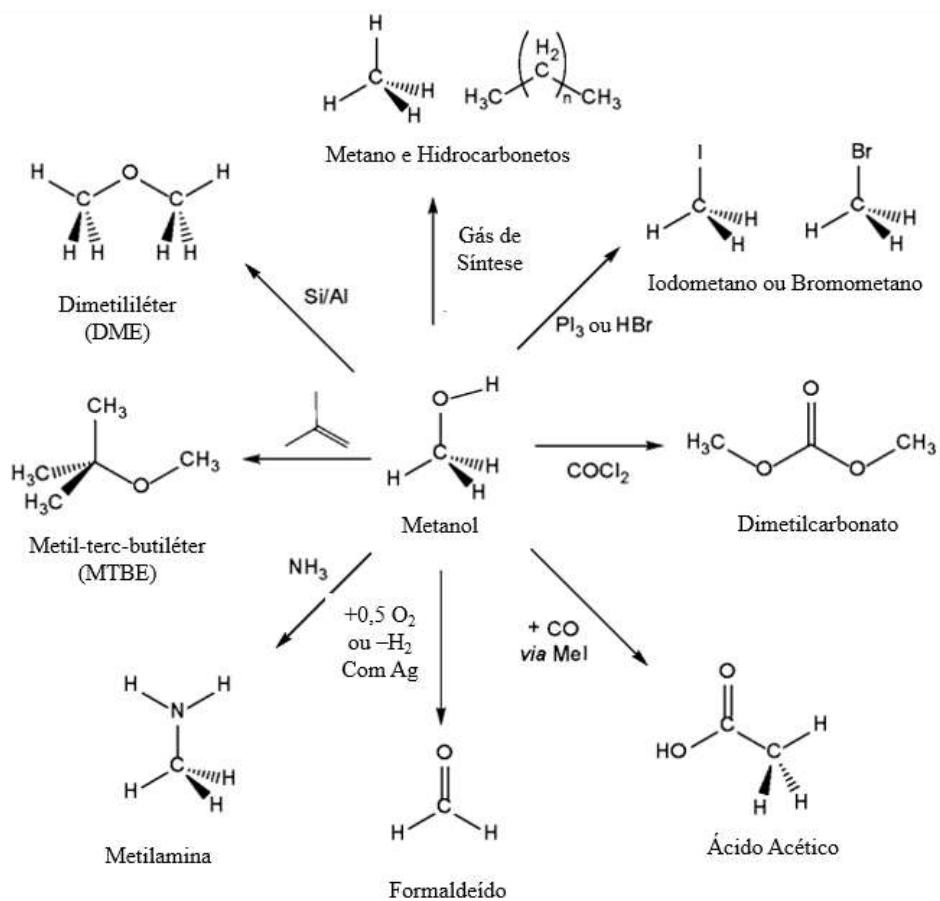
Desta forma, a modificação realizada na rota convencional para a rota de consumo do CO₂ é dada pela fonte do gás de síntese – com a integração desses processos, torna-se economicamente viável a produção de metanol a partir do CO₂. Porém, diversos estudos ainda são realizados a respeito do catalisador utilizado nesse processo, porque a ativação do CO₂ (molécula estável) é constantemente um desafio em sínteses que a envolvem e os compostos envolvidos tendem a inativar os catalisadores. Mesmo com os obstáculos relatados, o metanol ocupa a segunda posição no ranking de produtos que mais consomem CO₂ industrialmente em nível mundial, com 2 Mt de CO₂ consumidas anualmente (GUIL-LÓPEZ et al., 2019).

A rota partindo do CO₂ apresenta custo econômico comparável com rotas tradicionais quando o preço de materiais fósseis está mais elevado. Este aumento de preço torna equiparável o gasto com temperaturas relativamente altas, tornando o preço do metanol final próximos por ambas as rotas. Porém, destaca-se também que se fosse possível a obtenção de baixo custo do H₂ renovável, a utilização do CO₂ para síntese de metanol poderia ser ainda maior e mais aplicada, por meio da hidrogenação direta (REN et al., 2022).

Ademais, ao comparar a hidrogenação do CO com a do CO₂ observa-se que a segunda apresenta a formação de água, o que também é um desafio para a busca de um catalisador adequado para o processo. A obtenção do CH₃OH por meio da hidrogenação direta do CO₂ requer catalisadores específicos, que além de suportar altas pressões parciais de H₂O, deve ser seletivo para a reação de interesse, impedindo ou dificultando reações reversas e paralelas (REN et al., 2022).

Diversos produtos podem ser obtidos a partir do metanol, destacando a importância desse composto como um bloco de construção da indústria química e matéria-prima de variados processos, conforme ilustra Figura 4.13. Como este álcool pode ser transformado em hidrocarbonetos que são combustíveis, também valoriza a ideia de processos integrados para a obtenção destes compostos a partir do CO₂. Isto é, é possível sintetizar o metanol com as rotas especificadas anteriormente e convertê-lo em combustíveis como a gasolina (processo conhecido como MTG, do inglês *Methanol-to-Gasoline*).

Figura 4.13 – Produtos obtidos a partir do metanol



Fonte: Adaptado (STYRING; QUADRELLI; ARMSTRONG, 2015)

Quando considerados os objetivos ambientais da utilização do metanol, deve-se ter cuidado ao analisar as aplicações do metanol. Isto é, dados apontam que apenas 1 kg de CO₂

será capturado por litro de metanol produzido (STYRING; QUADRELLI; ARMSTRONG, 2015), de modo que se a aplicação do álcool envolver sua queima, mais CO₂ será liberado para a atmosfera e o processo não será ambientalmente favorável. Porém, como o metanol apresenta diversidade de sínteses em que pode ser aplicado, o processo de *CO₂-to-methanol* torna-se interessante para a utilização do gás capturado.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

O dióxido de carbono apresenta aplicações em diversas sínteses bem desenvolvidas e aplicadas industrialmente em larga escala, mas ainda possui muitas outras utilizações em nível experimental e laboratorial. O desenvolvimento dessas novas técnicas pode levar a uma maior taxa de adesão aos processos de captura, utilização e armazenamento (CCUS), pois não só as indústrias estariam se adequando aos objetivos ambientais de redução das emissões de gases do efeito estufa, como também possivelmente teriam um processo mais barato, já que um dos principais insumos seria o CO₂, que muitas vezes pode ser recuperado até mesmo de processos integrados.

O estudo de prospecção tecnológica permitiu determinar quais as rotas que são mais consumidoras de CO₂ e quais são os desafios enfrentados pelas rotas que ainda não são aplicadas em escala industrial. Com esta visão, é possível notar que grande parte tem como obstáculo as altas temperaturas requeridas para as reações com o dióxido de carbono, o que explica a grande quantidade de artigos encontrados que focam em estudar novos catalisadores para os processos, que não só melhorem a ativação desse composto, mas também colabore com o aumento de seletividade e pureza do produto.

Os principais produtos estudados utilizando como matéria-prima o CO₂ são o monóxido de carbono, os carbonatos cíclicos e o metanol, enquanto as principais técnicas empregadas são a conversão catalítica e eletrocatalítica. Comparando-se os métodos relatados em artigos e em patentes, foi observado que os três produtos já apresentam rotas via CO₂ aplicadas em escala industrial, mas que nem sempre é a mais vantajosa devido à dificuldade de ativação da molécula de CO₂ para que as reações ocorram.

A principal vantagem apontada para as rotas de síntese a partir do CO₂ é a utilização do gás que seria liberado para a atmosfera e causaria impactos ambientais não desejáveis. Isto é, a aplicação do CO₂ apresenta benefícios econômicos pela captura da matéria-prima e ambientais por tornar o processo mais verde. Porém, algumas melhorias ainda são necessárias para que esta se torne a rota preferencial das indústrias.

A maior parte dos artigos acadêmicos tem como foco de pesquisa o desenvolvimento de catalisadores, entretanto, não é feito nenhuma comparação do desempenho destes catalisadores com os utilizados nas rotas tradicionais de obtenção industrial dos respectivos produtos. São apenas fornecidos os esquemas da reação a nível laboratorial e da obtenção do próprio catalisador. As patentes, quando pesquisadas de forma generalizada, apresentam o mesmo

problema, o que dificultou um estudo comparativo das vantagens dessas novas rotas frente às rotas tecnológicas tradicionais.

Diante do exposto, conclui-se que é necessário um pensamento estratégico para a instalação de unidades de CCUS, isto é, é importante que haja um estudo para reconhecer onde há maiores níveis de emissão do CO₂ e, sendo estes locais próximos às plantas de síntese de produtos que podem ser derivados deste gás, torna-se bastante interessante a instalação da unidade. Além disso, deve-se considerar a possibilidade de integração de processos, como é o caso da síntese de metanol feita a partir do gás de síntese, que pode ser gerado via CO₂, para que sejam reduzidos custos de transporte e armazenamento dos reagentes, por exemplo.

Como sugestão para futuros trabalhos, tem-se a ênfase no estudo dos catalisadores que estão sendo desenvolvidos e pesquisados para cada processo, com o objetivo de conhecer as condições e o rendimento obtido com cada tipo de catalisador empregado. Além disso, é possível aprofundar o estudo dos processos aplicados em cada síntese, a fim de elaborar fluxogramas que representem todas as etapas envolvidas e as condições (temperatura, pressão, concentração) adotadas.

6 REFERÊNCIAS

- ALLI, Y. A. et al. Nanomaterials as catalysts for CO₂ transformation into value-added products: A review. **Science of The Total Environment**, v. 868, 10 abr. 2023.
- BELLO, A. et al. Neutralidade de carbono até 2050: Cenários para uma transição eficiente no Brasil. **Programa de Transição Energética**, fev. 2023.
- Carbon Dioxide (CO₂) Phase Diagram.** Disponível em: <<https://www.chemistrylearner.com/co2-phase-diagram.html>>. Acesso em: 23 jan. 2024.
- CCS BRASIL. 1º Relatório Anual de CCS no Brasil. **CCS Brasil**, 2023.
- CUI, D. et al. Highly efficient synthesis of cyclic carbonate with CO₂ under mild condition catalyzed by deep eutectic solvents in a microreactor. **Molecular Catalysis**, v. 544, 15 jun. 2023.
- DELGADO, F. A captura de carbono no Brasil: getting ready. **Conjuntura Econômica**, p. 42–44, ago. 2022.
- EPE. CAPTURA E ARMAZENAMENTO DE CARBONO. **EPE**, ago. 2023.
- EREN, E. O.; ÖZKAR, S. Recent advances in heterogeneous catalysts for the effective electroreduction of carbon dioxide to carbon monoxide. **Journal of Power Sources**, v. 506, 15 set. 2021.
- GUILLÓPEZ, R. et al. Methanol Synthesis from CO₂: A Review of the Latest Developments in Heterogeneous Catalysis. **Materials**, v. 12, 26 nov. 2019.
- HU, B.; GUILD, C.; SUIB, S. L. **Thermal, electrochemical, and photochemical conversion of CO₂ to fuels and value-added products. Journal of CO₂ Utilization** Elsevier Ltd., , 2013.
- IEA. **Global Energy Review: CO₂ Emissions in 2021 – Analysis - IEA**. Disponível em: <<https://www.iea.org/reports/global-energy-review-co2-emissions-in-2021-2>>. Acesso em: 16 dez. 2023.
- IEA. **IEA – International Energy Agency - CCUS Charts**. Disponível em: <<https://www.iea.org/search/charts?q=ccus>>. Acesso em: 3 jan. 2024.
- INTERNATIONAL ENERGY AGENCY. Net Zero Roadmap: A Global Pathway to Keep the 1.5 °C Goal in Reach - 2023 Update. 2023.
- IPCC. **AR5 Climate Change 2014: Mitigation of Climate Change — IPCC**. Disponível em: <<https://www.ipcc.ch/report/ar5/wg3/>>. Acesso em: 16 dez. 2023.

JIN, S. et al. Advances and Challenges for the Electrochemical Reduction of CO₂ to CO: From Fundamentals to Industrialization. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 60, p. 2–24, 13 set. 2021.

KÜNGAS, R. Review—Electrochemical CO₂ Reduction for CO Production: Comparison of Low- and High-Temperature Electrolysis Technologies. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 167, 14 fev. 2020.

LI, P. et al. Bifunctionalized polyacrylonitrile fibers as highly efficient and selective heterogeneous catalysts for cycloaddition of CO₂ with epichlorohydrin under mild conditions. **Catalysis Today**, v. 355, p. 162–170, 15 set. 2020.

LOPES, E. J. C.; RIBEIRO, A. P. C.; MARTINS, L. M. D. R. S. New Trends in the Conversion of CO₂ to Cyclic Carbonates. **Catalysts**, v. 10, 27 abr. 2020.

MAC DOWELL, N. et al. The role of CO₂ capture and utilization in mitigating climate change. **Nature Climate Change**, v. 7, p. 243–249, 2017.

MAROCCHI STUARDI, F.; MACPHERSON, F.; LECLAIRE, J. Integrated CO₂ capture and utilization: A priority research direction. **Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry**, v. 16, p. 71–76, 1 abr. 2019.

MEDRANO-GARCÍA, J. D.; RUIZ-FEMENIA, R.; CABALLERO, J. A. Optimal carbon dioxide and hydrogen utilization in carbon monoxide production. **Journal of CO₂ Utilization**, v. 34, p. 215–230, 1 dez. 2019.

MME. Combustível do Futuro regulamenta atividade de captura e estocagem de carbono. Disponível em: <<https://www.gov.br/mme/pt-br/assuntos/noticias/combustivel-do-futuro-regulamenta-atividade-de-captura-e-estocagem-de-carbono>>. Acesso em: 16 dez. 2023.

MUIURURI, J. K. et al. Recent advance in nanostructured materials innovation towards photocatalytic CO₂ reduction. **Applied Catalysis A: General**, v. 648, 25 nov. 2022.

POTENZA, R. F. et al. ANÁLISE DAS EMISSÕES DE GASES DE EFEITO ESTUFA E SUAS IMPLICAÇÕES PARA AS METAS CLIMÁTICAS DO BRASIL. **Observatório do Clima**, 2023.

REN, M. et al. Catalytic Hydrogenation of CO₂ to Methanol: A Review. **Catalysts**, v. 12, 6 abr. 2022.

ROSS, H. U. THE FUNDAMENTAL ASPECTS OF IRON ORE REDUCTION. **Universidade de Toronto**, [s.d.].

SABRI, M. A. et al. Current and future perspectives on catalytic-based integrated carbon capture and utilization. **Science of The Total Environment**, v. 790, 27 maio 2021.

STYRING, P.; QUADRELLI, E. A.; ARMSTRONG, K. **Carbon Dioxide Utilisation: Closing the Carbon Cycle.** 1. ed. [s.l.] Elsevier, 2015.

TAWALBEH, M. et al. Unlocking the potential of CO₂ hydrogenation into valuable products using noble metal catalysts: A comprehensive review. **Environmental Technology & Innovation**, v. 31, p. 103217, 1 ago. 2023.

TOPHAM, S. et al. **Carbon Dioxide**, 2014. (Nota técnica).

UNIGEL. FICHA DE INFORMAÇÕES DE SEGURANÇA DE PRODUTOS QUÍMICOS. Disponível em: <https://www.unigel.com.br/wp-content/uploads/2021/10/FISPQ_DIOXIDO-DECARBONO_AGROBA_AGROSE_VER01.pdf>. Acesso em: 17 jan. 2024.

WANG, J. et al. Thermodynamic Properties for Carbon Dioxide. **ACS Omega**, v. 4, n. 21, p. 19193–19198, 19 nov. 2019.

YU, S. S. et al. A new catalyst for the solvent-free conversion of CO₂ and epoxides into cyclic carbonate under mild conditions. **Journal of CO₂ Utilization**, v. 14, p. 122–125, 1 jun. 2016.

YUAN, Z.; EDEN, M. R.; GANI, R. Toward the Development and Deployment of Large-Scale Carbon Dioxide Capture and Conversion Processes. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 55, p. 3383–3419, 2015.

ZHANG, X. et al. A novel conjugated microporous polymer microspheres comprising cobalt porphyrins for efficient catalytic CO₂ cycloaddition under ambient conditions. **Journal of CO₂ Utilization**, v. 58, p. 101924, 1 abr. 2022.

APÊNDICE A – Artigos Analisados

Ano de Publicação	Título	Processo	Produto
2022	Ab initio random structure searching and catalytic properties of copper-based nanocluster with Earth-abundant metals for the electrocatalytic CO ₂ -to-CO conversion	Redução Eletrocatalítica	Monóxido de Carbono
2023	Achieving highly selective electrochemical CO ₂ reduction to C ₂ H ₄ on Cu nanosheets	Célula eletroquímica	Etileno
2023	Acidic pyridinium ionic liquid: an efficient bifunctional organocatalyst to synthesis carbonate from atmospheric CO ₂ and epoxide.	Acoplamento	Carbonatos Cílicos
2019	All-water-based solution processed Ag nanofilms for highly efficient electrocatalytic reduction of CO ₂ to CO	Redução Eletrocatalítica	Monóxido de Carbono
2023	Ambient CO ₂ capture and conversion into liquid fuel and fertilizer catalyzed by a PdAu nano-alloy	Outros	Combustível e fertilizante

2023	An efficient way to use CO ₂ as chemical feedstock by coupling with alkanes	Acoplamento	Aromáticos
2020	Bifunctionalized polyacrylonitrile fibers as highly efficient and selective heterogeneous catalysts for cycloaddition of CO ₂ with epichlorohydrin under mild conditions	Acoplamento	Carbonatos Cílicos
2023	Black TiO ₂ -supported copper nanoparticles for efficient photocatalytic N-formylation of N-methylaniline with CO ₂	Redução Fotocatalítica	Outros
2020	Boron and nitrogen co-doped carbon nanosheets encapsulating nano iron as an efficient catalyst for electrochemical CO ₂ reduction utilizing a proton exchange membrane CO ₂ conversion cell	Redução Eletrocatalítica	Ácido Fórmico
2023	Catalytic aqueous CO ₂ reduction to formaldehyde at Ru surface on hydroxyl-groups-rich LDH under mild conditions	Hidrogenação	formaldeído
2021	Central site regulation of cobalt porphyrin conjugated polymer to give highly active and selective CO ₂ reduction to CO in aqueous solution	Redução Eletrocatalítica	Monóxido de Carbono

2022	CO ₂ hydrogenation to methanol over Zr- and Ce-doped indium oxide	Hidrogenação	Metanol
2023	Cobalt phthalocyanine-based conjugated polymer as efficient and exclusive electrocatalyst for CO ₂ reduction to ethanol	Redução Eletrocatalítica	Etanol
2021	Conversion of CO ₂ and H ₂ into propane over InZrOx and SSZ-13 composite catalyst	Hidrogenação	Propano
2021	Core-shell catalyst with synergistic hydroxyl and nitrogen active sites for CO ₂ cycloaddition	Acoplamento	Carbonatos Cílicos
2022	Design of porous organic polymer catalysts for transformation of carbon dioxide	Acoplamento Redução Eletrocatalítica	Carbonatos Cílicos CH ₄
2020	Direct conversion of CO ₂ to aromatics with high yield via a modified Fischer-Tropsch synthesis pathway	Hidrogenação	Aromáticos

2021	Dual-functional paired photoelectrocatalytic system for the photocathodic reduction of CO ₂ to fuels and the anodic oxidation of furfural to value-added chemicals	Célula eletroquímica	Metanol
2021	Effect of EDTA-2Na modification on Fe-Co/Al ₂ O ₃ for hydrogenation of carbon dioxide to lower olefins and gasoline	Hidrogenação	Olefinas Leves Gasolina
2022	Effects of indium promoter on iron-based catalysts for CO ₂ hydrogenation to hydrocarbons	Hidrogenação	Monóxido de Carbono, CH ₄
2019	Efficient and Selective CO ₂ Reduction Integrated with Organic Synthesis by Solar Energy	Redução Fotocatalítica	Monóxido de Carbono
2022	Efficient photoelectrochemical conversion of CO ₂ to syngas by photocathode engineering	Redução Fotocatalítica	Gás de síntese
2023	Electrochemical CO ₂ reduction catalyzed by organic/inorganic hybrids	Redução	Outros
2022	Electrochemical conversion of CO ₂ to formic acid using a Sn based cathode: Combined effect of temperature and pressure	Redução Eletroquímica	Ácido Fórmico

2022	Enhanced methane yield by photoreduction of CO ₂ at moderate temperature and pressure using Pt coated, graphene oxide wrapped TiO ₂ nanotubes	Fotocatálise	CH4 Monóxido de Carbono Metanol
2022	Evaluation of alternative processes of CO ₂ methanation: Design, optimization, control, techno-economic and environmental analysis	Outros	CH4
2023	Fabrication of ZnO nanosheets self-assembled by nanoparticles for accelerated electrocatalytic reduction of CO ₂ to CO	Redução Eletrocatalítica	Monóxido de Carbono
2022	Facile syntheses of ionic polymers for efficient catalytic conversion of CO ₂ to cyclic carbonates	Acoplamento	Carbonatos Cílicos
2023	Fast synthesis of highly crystallized LSX zeolite with boosted carbon dioxide hydrogenation activity	Hidrogenação	Metanol
2021	Formate production from CO ₂ electroreduction in a salinity-gradient energy intensified microbial electrochemical system	Célula eletroquímica	Formiato
2021	Gridlike 3d-4f heterometallic macrocycles for highly efficient	Acoplamento	Carbonatos Cílicos

	conversion of CO ₂ into cyclic carbonates		
2022	Hierarchically mesoporous imidazole-functionalized covalent triazine framework: An efficient metal- and halogen-free heterogeneous catalyst towards the cycloaddition of CO ₂ with epoxides	Acoplamento	Carbonatos Cílicos
2022	Immobilization poly(ionic liquid)s into hierarchical porous covalent organic frameworks as heterogeneous catalyst for cycloaddition of CO ₂ with epoxides	Acoplamento	carbonatos cílicos
2022	Indium-promoted znZrO _x /nano-ZSM-5 for efficient conversion of CO ₂ to aromatics with high selectivity	Hidrogenação	Aromáticos
2023	Influence of divalent metal ions on CO ₂ valorization at room temperature by isostructural MOF-74 materials	Acoplamento	Carbonatos Cílicos
2023	Integrated CO ₂ capture and methanation from the intermediate-temperature flue gas on dual functional hybrids of AMS/ CaMgO NixCoy	Hidrogenação	CH ₄

2022	Intracellular InP quantum dots facilitate the conversion of carbon dioxide to value-added chemicals in non-photosynthetic bacteria	Bioquímico	Acetato
2020	Mechanistic study of non-thermal plasma assisted CO ₂ hydrogenation over Ru supported on MgAl layered double hydroxide	Hidrogenação	CH ₄
2021	Mesoporous poly(ionic liquid)s with dual active sites for highly efficient CO ₂ conversion	Acoplamento	carbonatos cíclicos
2022	Mesoporous Prussian Blue as the highly effective and selective catalyst for CO ₂ conversion into cyclic carbonates under mild conditions	Acoplamento	carbonatos cíclicos
2022	Metal/oxide heterostructures derived from Prussian blue analogues for efficient photocatalytic CO ₂ hydrogenation to hydrocarbons	hidrogenação	C ₂₊
2021	Metalloporphyrin-based porous organic polymer as an efficient catalyst for cycloaddition of epoxides and CO ₂	Acoplamento	Carbonatos Cílicos
2019	Morphology effect of ZnO support on the performance of	Hidrogenação	Metanol

	Cu toward methanol production from CO ₂ hydrogenation		
2022	MxO _y (M = Mg, Zr, La, Ce) modified Ni/CaO dual functional materials for combined CO ₂ capture and hydrogenation	Hidrogenação	Monóxido de Carbono
2022	Ni nanoparticles confined by yolk-shell structure of CNT-mesoporous carbon for electrocatalytic conversion of CO ₂ : Switching CO to formate	Célula eletroquímica	Formiato Monóxido de Carbono
2022	Ni-Fe bimetallic hexaaluminate for efficient reduction of O ₂ -containing CO ₂ via chemical looping	Reforma Seca	Monóxido de Carbono Gás de Síntese
2021	Novel biomass-derived deep eutectic solvents promoted cycloaddition of CO ₂ with epoxides under mild and additive-free conditions	Acoplamento	Carbonatos Cíclicos
2021	One-step multiple-site integration strategy for CO ₂ capture and conversion into cyclic carbonates under atmospheric and cocatalyst/metal/solvent-free conditions	Acoplamento	Carbonatos Cíclicos
2022	Oxygen vacancies in Cu/TiO ₂ boost strong metal-support interaction and CO ₂ hydrogenation to methanol	Hidrogenação	Monóxido de Carbono Metanol

2023	pH-Regulated lignin as a green catalyst for Highly-Efficient CO ₂ cycloaddition	Acoplamento	Carbonatos Cílicos
2022	Photocatalytic reduction of CO ₂ to methanol using Zr(IV)-based MOF composite with g-C ₃ N ₄ quantum dots under visible light irradiation	Fotocatálise	Metanol
2020	Plasma-catalytic conversion of CO ₂ to CO over binary metal oxide catalysts at low temperatures	Redução	Monóxido de Carbono Oxigênio
2022	Polymetric pseudo liquid behavior of ionic cyclic polypyrazoles for efficient CO ₂ cycloaddition reaction under mild conditions	Acoplamento	carbonatos cílicos
2023	POSS-Al-porphyrin-imidazolium cross-linked network as catalytic bifunctional platform for the conversion of CO ₂ with epoxides	Acoplamento	Carbonatos Cílicos
2022	Pt-Ni alloy nanobead chains catalysts embedded in UiO-67 membrane for enhanced CO ₂ conversion to CO	Hidrogenação	Monóxido de Carbono
2023	Rapid and effective cycloaddition of environmentally diluted CO ₂ catalyzed by hierarchical	Acoplamento	Carbonatos Cílicos

	porous ionic carbon at atmospheric conditions		
2022	Recent advance in nanostructured materials innovation towards photocatalytic CO ₂ reduction	Redução Fotocatalítica	Monóxido de Carbono CH ₄
2022	Regulation of product distribution in CO ₂ hydrogenation by modifying Ni/CeO ₂ catalysts	Hidrogenação	Monóxido de Carbono, CH ₄
2023	Self-supported copper selenide nanosheets for electrochemical carbon dioxide conversion to syngas with a broad H ₂ -to-CO ratio	Célula eletroquímica	Gás de Síntese
2022	Synergistic oxygen vacancy and Zn-doping on SnO ₂ nanosheets for enhanced electrochemical CO ₂ conversion	Redução Eletrocatalítica	Monóxido de Carbono Ácido Fórmico
2022	Tandem catalysts composed of different morphology HZSM-5 and metal oxides for CO ₂ hydrogenation to aromatics	Hidrogenação	Aromáticos
2021	Technical-environmental assessment of CO ₂ conversion process to dimethyl carbonate/ethylene glycol	Outros	Carbonato Dimetílico Etlenoglicol
2022	The impact of flue gas impurities and concentrations	Célula eletroquímica	Monóxido de Carbono

	on the photoelectrochemical CO ₂ reduction		
2022	Theoretical study of single transition metal atom catalysts supported on two-dimensional Nb ₂ NO ₂ for efficient electrochemical CO ₂ reduction to CH ₄	Redução Eletrocatalítica	CH ₄
2023	Tuning metal oxide-support interaction and crystal structure of prussian blue derived iron-based oxygen carriers for enhanced chemical looping CO ₂ conversion	Outros	Monóxido de Carbono
2022	Visible light driven photocatalytic reduction of CO ₂ on Au-Pt/Cu ₂ O/ReS ₂ with high efficiency and controllable selectivity	redução fotocatalítica	CH ₄ e Monóxido de Carbono
2023	A bioinspired approach toward efficient supramolecular catalysts for CO ₂ conversion	Acoplamento	Carbonatos Cílicos
2022	A novel conjugated microporous polymer microspheres comprising cobalt porphyrins for efficient catalytic CO ₂ cycloaddition under ambient conditions	Acoplamento	Carbonatos Cílicos
2020	CO ₂ fixation by cycloaddition of mono/disubstituted epoxides using acyl amide decorated Co(II) MOF as a synergistic heterogeneous catalyst	Acoplamento	Carbonatos Cílicos

2022	Efficient imidazolium ionic liquid as a tri-functional robust catalyst for chemical fixation of CO ₂ into cyclic carbonates	Acoplamento	Carbonatos Cílicos
2021	Environmentally benign melamine functionalized silica-coated iron oxide for selective CO ₂ capture and fixation into cyclic carbonate	Acoplamento	Carbonatos Cílicos
2023	Amino-functionalized organic polymer loaded with highly dispersed CuI for efficient catalytic conversion of CO ₂ with PA	Acoplamento	Carbonatos Cílicos
2016	A new catalyst for the solvent-free conversion of CO ₂ and epoxides into cyclic carbonate under mild conditions	Acoplamento	Carbonatos Cílicos
2020	A Three-Dimensional Cu(II)-MOF with Lewis acid–base dual functional sites for Chemical Fixation of CO ₂ via Cyclic Carbonate Synthesis	Acoplamento	Carbonatos Cílicos
2022	Carbon nanotube supported aluminum porphyrin-imidazolium bromide crosslinked copolymer: A synergistic bifunctional catalyst for CO ₂ conversion	Acoplamento	Carbonatos Cílicos
2020	Plasma-catalytic conversion of CO ₂ to CO over binary metal oxide catalysts at low temperatures	Outros	Monóxido de Carbono Oxigênio

APÊNDICE B – Patentes Analisadas

Ano de Publicação	Título	Processo	Produto	Status
2022	Integrated Process and Device for Preparing Chemicals By Sewage Treatment And CO2 Conversion	Célula Eletroquímica	Monóxido de Carbono Ácido Acético H2 Outros	Publicada
2022	Direct Air Capture and Bioelectrochemical Conversion of CO2	Bioeletroquímica	Combustíveis Outros	Depositada
2020	Cu/Cu2O Interface Nanostructures for Electrochemical CO2 Reduction	Redução Eletroquímica	Etilenoglicol Ácido Fórmico Metanol Etileno CH4 C2H6 Monóxido de Carbono	Depositada
2022	Photo Catalytic Device for Continuous Process for Co-Conversion Of CO2+H2O To C1-Oxygenates In Sunlight	Redução Fotocatalítica	Metanol Formaldeído	Depositada
2023	Process For the Conversion Of Carbon Dioxide Into Value-Added Products By Means Of A Process Of	Outros	Outros CH4 Etileno C2H6	Depositada

	Mechanochemical Activation Of Industrial Processing Scraps			
2023	Process Of Carbon Dioxide Sequestration and Relative Transformation Into High Value-Added Chemicals	Captura	Outros	Depositada
2022	Enhanced Conversion of Chemisorbed CO ₂ In Amine-Based Electrochemical Systems	Redução Eletroquímica	Monóxido de Carbono	Depositada
2022	Method For Electrocatalytic Conversion of Carbon Dioxide By Microorganisms	Bioeletroquímica	Outros	Concedida
2023	Electrochemical Conversion of Carbon Dioxide Into Value-Added Products	Redução Eletroquímica	Metanol Ácido Acético Acetaldeído	Publicada
2022	Doped CdS Photocatalyst And Application Thereof In Catalytic Conversion Of CO ₂	Redução Fotocatalítica	Ácido Fórmico Formaldeído	Concedida
2020	Catalyst, Its Process of Preparation, And Applications Towards Carbon Dioxide To Chemicals	Redução Termoquímica	Metanol Monóxido de Carbono	Depositada

2014	Biological Inverted-Conversion Reactor of Microbial Fuel Cell, Purification Method Of CO2 In Gas And Preparation Method Of CO2 Biological Synthetic Fuel	Bioeletroquímica	Combustíveis	Concedida
2012	High Value-Added Substance Conversion Method and High Value-Added Substance Conversion Device	Redução Fotocatalítica	Metanol	Publicada
2010	Method For Non-Thermal Plasma and Transition Metal Concerted Catalysis CO2 Hydrogenation	Hidrogenação	CH4 Monóxido de Carbono	Concedida
2020	Electric Energy/Value-Added Chemical Symbiotic Fuel Cell and Preparation Method Thereof	Redução Eletroquímica	C2H6 Etileno	Concedida
2021	Carbon Nitride Composite Photocatalyst Based on Oxygen Doping As Well As Preparation Method And Application Thereof	Redução Fotocatalítica	Combustíveis	Publicada
2018	A Process for Sequestration Of CO2 And Traces Of	Captura	Outros	Publicada

	Hydrocarbon From Natural Gas Processing Industry Using Microalgae			
2023	System For Electrochemical Conversion of Carbon Dioxide Into Value-Added Chemicals	Redução Eletroquímica	EtOH	Publicada
2022	Method And System for Decarburizing And Cooperatively Converting Oil Refinery Flue Gas Into Refinery Gas	Outros	Gás de Síntese	Publicada
2023	Method For Electrically Converting Carbon Nano Tube Loaded Noble Metal Through CO2 Molten Salt	Outros	Outros	Publicada
2023	Copper-Based N-Heterocyclic Carbene Porous Polymer Capable of Catalyzing Conversion of CO2 In Industrial Waste Gas Into Oxazolidinone As Well As Preparation Method And Application of Copper-Based N-Heterocyclic Carbene Porous Polymer	Outros	Outros	Publicada

2020	Synergistic Effects of Multi-Faceted Cu ₂ O Nanocrystals For Electrochemical CO ₂ Reduction	Redução Eletroquímica	Etilenoglicol Ácido Fórmico Metanol Etileno CH ₄ C ₂ H ₆ Monóxido de Carbono	Concedida
2020	Integrated System for Capturing CO ₂ And Producing Sodium Bicarbonate (NaHCO ₃) From Trona (Na ₂ CO ₃ – 2H ₂ O - NaHCO ₃)	Captura	Outros	Publicada