



A Química Envolvida na Conversão do CO₂: Desafios e Oportunidades

The Chemistry Involved in CO₂ Conversion: Challenges and Opportunities

Ana Luisa Abrantes Simões,^a  Júlia Soares Rodrigues,^a  Maria Helena Araujo,^a  Sara Silveira Vieira^{b,*} 

^a Universidade Federal de Minas Gerais, Departamento de Química, CEP 31270-901, Belo Horizonte-MG, Brasil.

^b Universidade Federal Fluminense, Instituto de Química, Departamento de Química Inorgânica, CEP 24020-141, Niterói-RJ, Brasil.

*E-mail: sarasilveira@id.uff.br

Recebido em: 25 de Janeiro de 2022

Aceito em: 05 de Abril de 2022

Publicado online: 2 de Maio de 2022

Processes involving CO₂ capture, storage and conversion are indispensable to reduce climate changes that threaten life in our planet. Although several global attempts have been carried out for decades, progress with national and world public policies is still slow and insufficient. CO₂ emissions are a direct result of fossil fuel combustions, a yet essential activity to the planet's industrial development. According to SEEG (System for Estimating Greenhouse Gas Emissions), Brazil emitted approximately 2.16 billion of tons of carbon dioxide in 2020. Thus, the development of technologies able to minimize the amount of this pollutant in the atmosphere is extremely necessary. Nevertheless, processes of capture and storage cannot be the only way. Technologies able to transform this pollutant in molecules of greater economic and industrial value must be addressed too. Fronts of action for research in this area are gigantic, and heterogeneous catalysis can be one of the main solutions, since the engineering involved in the development of more active and selective catalysts is advancing. Every day new catalysts are produced, and the results obtained are more and more exciting. Zeolites with hierarchical pore structure arrive to further improve these processes and turn conversion of CO₂ into an industrial reality.

Keywords: CO₂ capture and storage; conversion; heterogeneous catalysis; hydrogenation; cycloaddition.

1. Desafios e Oportunidades da Química do CO₂

O aumento da concentração dos gases que atuam no efeito estufa é uma preocupação, uma vez que pode resultar em um aumento da temperatura média da superfície da Terra – o aquecimento global – gerando sérias consequências para a sociedade e para o meio ambiente. O relatório apresentado por cientistas da ONU no Painel Intergovernamental sobre Mudanças Climáticas (IPCC), em 2021, afirma que cada uma das últimas quatro décadas foi sucessivamente mais quente do que qualquer outra década anterior, desde 1850. Foi verificado um aumento de 1,09 °C na temperatura da superfície global entre 2011-2020, comparado com o período entre 1850-1900. Além disso, os pesquisadores apontam que pode haver um aquecimento de 1,5 a 2 °C ainda neste século, caso não ocorra uma drástica redução nas emissões de CO₂ e outros gases estufa.¹

Dentre os gases que atuam no efeito estufa, as moléculas de CO₂ absorvem aproximadamente metade da radiação infravermelha, sendo, portanto, um dos maiores contribuintes para a ocorrência do fenômeno. Houve um aumento de quase 40% na concentração de CO₂ na atmosfera, desde a era pré-industrial até 2010, com um aumento vertiginoso a partir do século XX (Figura 1). As queimadas e o uso de combustíveis fósseis são grandes contribuidores para este aumento da concentração de CO₂ na atmosfera, indicando a importância das ações antropogênicas nesse cenário.^{2,3}

As consequências do aquecimento global já podem ser vistas com a ocorrência de eventos extremos em todas as regiões do globo, como, por exemplo, ondas de calor, chuvas fortes, secas e ciclones tropicais. O relatório de avaliação do IPCC destaca o recuo das geleiras, citando que, entre 2011 e 2020, a área média de gelo no Ártico atingiu seu número mais baixo desde, pelo menos, 1850. O documento ainda atribui as mudanças climáticas e ocorrência de eventos extremos à influência humana.¹

Diante da gravidade dos riscos que envolvem as altas emissões dos gases estufa – em especial o CO₂ – encontros internacionais vêm sendo realizados a fim de discutir estratégias que visem impedir e/ou minimizar o aquecimento global e suas consequências. Em 2015, durante a Conferência das Nações Unidas Sobre as Mudanças Climáticas (COP21), em Paris, foi firmado o Acordo de Paris, no qual seus signatários asseguram que o aumento da temperatura média global não atingirá mais que 2 °C acima dos níveis pré-industriais. Além disso, o acordo também

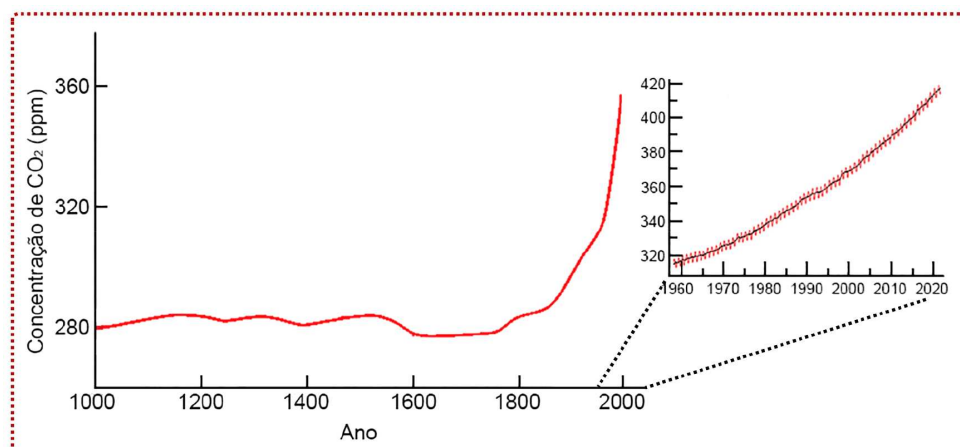


Figura 1. Variação histórica da concentração de CO₂ na atmosfera.²⁻⁴

prevê a implementação de esforços para tentar limitar esse aumento de temperatura para até 1,5 °C, visando reduzir ainda mais os riscos e impactos das alterações climáticas.⁵

Essas pautas voltaram à tona na COP26 (Conferência das Nações Unidas sobre as Mudanças Climáticas), que ocorreu em 2021, em Glasgow, na Escócia, quando foi firmado o Pacto Climático de Glasgow. O documento reconhece que “os impactos das alterações climáticas serão muito mais baixos com o aumento da temperatura de 1,5 °C em comparação com 2 °C e decide prosseguir os esforços para limitar o aumento da temperatura a 1,5 °C”. Para isso, é necessário, dentre outras medidas, reduzir as emissões globais de CO₂ em cerca de 45% até 2030, comparado aos níveis de 2010. O pacto ainda convoca as partes a desenvolverem e adotarem fontes de energia limpas em detrimento de combustíveis fósseis.⁶

O aumento da concentração de CO₂ na atmosfera pode ser combatido por meio da redução de suas emissões. Esse processo, entretanto, demanda décadas para surtir efeitos.⁷ Outras estratégias envolvem a captura, armazenamento e utilização de CO₂ em processos químicos. No caso da CCS (sigla em inglês para Captura e Armazenamento de Carbono), o CO₂ é capturado em algum estágio de processos industriais diversos (geração de energia, fabricação de cimento, mineradoras, etc.), pressurizado e transportado para ser armazenado em locais subterrâneos, via injeção em poros de rochas a pelo menos 800 m abaixo da superfície, permanecendo lá por milhares de anos.^{8,9} No entanto, essa opção demanda alto investimento econômico e requer energia, que aumenta de acordo com a distância entre a fonte e o local de armazenamento. Também há risco de vazamento no armazenamento em formações subterrâneas profundas, além de ser uma responsabilidade de longo prazo e inviável em muitas regiões do mundo.^{10,11} O armazenamento geológico ainda representa uma das melhores estratégias de CCS para grandes emissores.⁸

A carbonatação mineral – forma acelerada de intemperismo de rochas de silicato de ocorrência natural – é uma opção para o armazenamento de CO₂. Nela, há a reação de materiais contendo óxidos de metais alcalinos

e alcalinos terrosos, por exemplo, com CO₂ para formar carbonatos insolúveis, termodinamicamente estáveis e ambientalmente benignos, dispensando o monitoramento pós-armazenamento. Os problemas envolvendo o uso desta tecnologia ainda envolve os custos elevados que podem inviabilizar a sua implementação.^{8,12}

Os métodos de captura de CO₂ a partir de fluxos gasosos envolvem o uso de solventes, sólidos adsorventes, membranas, entre outros.¹³ A captura pré-combustão parece ser uma alternativa interessante, uma vez que o gás é removido quimicamente em uma determinada etapa do processo e pode ser usado em seguida para a produção de combustível, por exemplo. Entretanto, trata-se de um procedimento desafiador.^{9,14}

Na captura pós-combustão, geralmente são usados solventes – como monoetanolamina (MEA), dietanolamina (DEA), metildietanolamina (MDEA) e amônia – que conseguem absorver o CO₂ do gás de combustão. Esse tipo de captura apresenta algumas desvantagens, como os grandes volumes de solventes necessários e a formação de subprodutos tóxicos durante a regeneração do solvente, dentre outros. Já as suas vantagens incluem a aplicação em usinas já existentes.^{9,15,16} A tecnologia mais utilizada é com aminas aquosas. Nestes processos, os grupos amino reagem seletivamente com o CO₂ para gerar carbamato. A recuperação do CO₂ capturado se dá em temperaturas mais elevadas, em que se tem a reação reversa. O uso de aminas aquosas, entretanto, possui alto custo associado principalmente à degradação e à formação de subprodutos perigosos, ao elevado gasto energético, à perda de solvente e ao ambiente corrosivo. Desta forma, podemos dizer que ainda há muito para se buscar em termos de alternativas para tal processo.^{7,17-19}

Em relação aos processos que envolvem a adsorção do CO₂ capturado, pode-se dizer que um bom adsorvente deveria apresentar alta seletividade, alta capacidade de adsorção a baixa pressão, rápida cinética de adsorção/dessorção, boas propriedades mecânicas, altas estabilidades hidrotérmica e química, alta capacidade de regeneração, e baixos custos de síntese. Zeólitas,²⁰ sílicas mesoporosas,²¹ cerâmicas alcalinas,²² estruturas metal-orgânicas (MOFs)¹⁸

e adsorventes à base de carbono²³ são alguns exemplos que vêm sendo estudados.^{12,24}

O uso de microalgas para aplicações envolvendo a captura e o armazenamento de CO₂ também vem se destacando nos últimos anos, uma vez que elas podem apresentar uma eficiência para a biofixação desta molécula de 10 a 50 vezes maior do que as plantas terrestres. Além disso, posteriormente, os lipídios e carboidratos acumulados nas células de microalgas podem ser processados em biocombustíveis, permitindo a criação de um ciclo de carbono sustentável.²⁵⁻²⁷ As questões relacionadas à implementação deste tipo de tecnologia se devem especialmente ao alto custo.²⁸ A Figura 2 traz um resumo geral das diferentes tecnologias que podem ser usadas para reduzir a quantidade de CO₂ emitido para o meio ambiente.

O CO₂ capturado a partir de diversos métodos pode ser reutilizado para vários fins, em um processo chamado Captura e Utilização de Carbono (de sigla CCU, em inglês). Nesse

caso, é possível reduzir a concentração de CO₂ na atmosfera não apenas consumindo-o no processo, mas também reduzindo o uso de matérias-primas oriundas de combustíveis fósseis.²⁹ A Figura 3 traz uma série de oportunidades para o uso do CO₂ capturado. Talvez, o grande desafio dos próximos anos esteja relacionado às formas que poderemos usar para transformar este poluente em produtos de maior valor agregado. As oportunidades são muitas, e a maioria delas passam pelo uso de catalisadores que consigam atuar de forma eficiente, seletiva e por longos períodos de tempo nas mais variadas reações envolvendo a conversão do CO₂.³⁰

2. Conversão de CO₂

A possibilidade de utilizar o CO₂ como reagente para produção de produtos mais úteis para a indústria é uma alternativa muito interessante e que está sendo investigada

Tecnologias de captura de CO ₂					
Loop químico	Combustão	Reforma			
Membrana	Cerâmicas	Zeólitas e MOFs	Polímeros		
Criogênico	Formação de gelo seco	Loop de refrigeração externa	Gás de combustão comprimido		
Adsorção	Alumina	Materiais de carbono	Zeólitas	MOFs	
Bioquímico	Microalgas	Cianobactérias	Metanogênese	Biomassa	
Geotérmico	Armazenamento oceânico	Camadas de carvão não-exploráveis	Reservatórios esgotados de gás e óleo	Reservatórios máficos e ultramáficos	Biochar
Absorção	Amônia	Líquidos Iônicos	Aminas	Solventes Fluorados	Alcalis

Figura 2. Tecnologias de captura de CO₂.²⁸

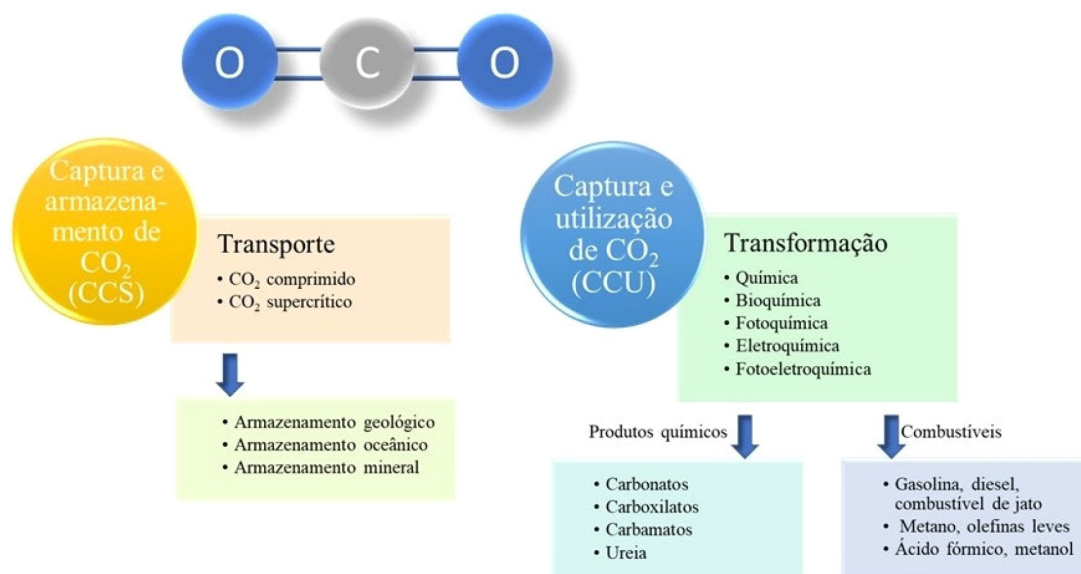


Figura 3. Possibilidades para captura, armazenamento e utilização de CO₂.¹⁰

em diversas frentes. Apesar de reações que utilizam o CO₂ já serem descritas na literatura há pelo menos um século – Sabatier, por exemplo, reportou a reação de metanação em 1902 –, a crescente preocupação ambiental motivou a busca por novas possibilidades de reações com a formação de diferentes produtos. A Figura 4 apresenta de maneira esquemática alguns dos produtos que podem ser formados a partir da conversão do CO₂.

A conversão de CO₂ apresenta um desafio em seu estágio inicial: encontrar maneiras de ativar uma molécula pequena e pouco reativa.³¹ Além disso, ainda são poucos os processos químicos de relevância industrial que utilizam o CO₂ como material de partida.³¹ Esses processos, no geral, podem desempenhar duas funções no campo sustentável. No primeiro caso, o CO₂ pode ser utilizado para originar, de forma mais benigna e mitigando as pegadas de carbono, produtos-chave para a indústria química. No segundo caso, o CO₂ é utilizado para a produção de combustíveis, que podem ser hidrocarbonetos idênticos aos combustíveis utilizados atualmente – gasolina, GLP, entre outros – ou estruturas novas e mais complexas que podem originar combustíveis mais avançados que permitam não só diminuir o impacto das emissões de CO₂ mas também melhorar o desempenho energético.^{31,32}

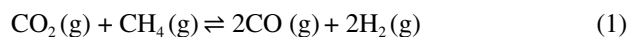
Apesar da noção inicial de que qualquer processo que utilize CO₂ como material de partida seria favorável à mitigação das emissões deste gás no planeta, é importante ressaltar que muitos desses processos não são termodinamicamente favoráveis e, portanto, requerem um gasto energético que indiretamente pode levar a emissões de CO₂ maiores que seu uso nas reações.³³

Dos produtos importantes para a indústria química que podem ser produzidos a partir do CO₂, podem ser citados: gás de síntese, ácidos carboxílicos, carbonatos orgânicos e metanol.^{31,34} Já os combustíveis mais comuns oriundos de reações que promovem a conversão do CO₂ pode-se citar: o metano, hidrocarbonetos líquidos e produtos

oxigenados.^{10,31,35} Alguns desses produtos podem ser originados de reações similares, de forma que trataremos de cada um desses processos de maneira resumida e abordaremos com mais detalhes dois deles: a hidrogenação catalítica e a cicloadição de CO₂ a epóxidos.

2.1. Reforma do metano

O CO₂ pode ser utilizado na reação de reforma do metano (Equação 1) para a produção de gás de síntese,^{36,37} que é a mistura de CO e hidrogênio. Esse gás é muito usado como intermediário na síntese de hidrogênio, amônia, metanol e outros combustíveis hidrocarbonetos.^{31,38} Esse processo, entretanto, só é sustentável se o metano utilizado não for originado de fontes fósseis. A produção de gás de síntese por esse método só permite a obtenção da razão H₂/CO 1:1, o que é ideal para síntese de produtos químicos oxigenados³⁹ e hidrocarbonetos.⁴⁰ Uma grande desvantagem desse método, entretanto, é a ocorrência de rápida desativação dos catalisadores utilizados por conta da deposição de carbono, ou seja, a formação de coque.⁴¹



2.2. Coeletrólise

O gás de síntese também pode ser produzido por meio da coeletrólise (Equação 2 e 3), que pode ser realizada a baixa ou alta temperatura. No processo em baixa temperatura, os processos de redução do CO₂ e a divisão eletrolítica da água para formação de H₂ ocorrem em células distintas e os gases são misturados em seguida. Já no processo em alta temperatura, os processos ocorrem de maneira combinada em uma única etapa. A coeletrólise apresenta a vantagem de possibilitar a obtenção de gás de síntese com razão CO/H₂ de até 3:1, que pode ser utilizada para obter metano ou gás natural sintético.³⁸

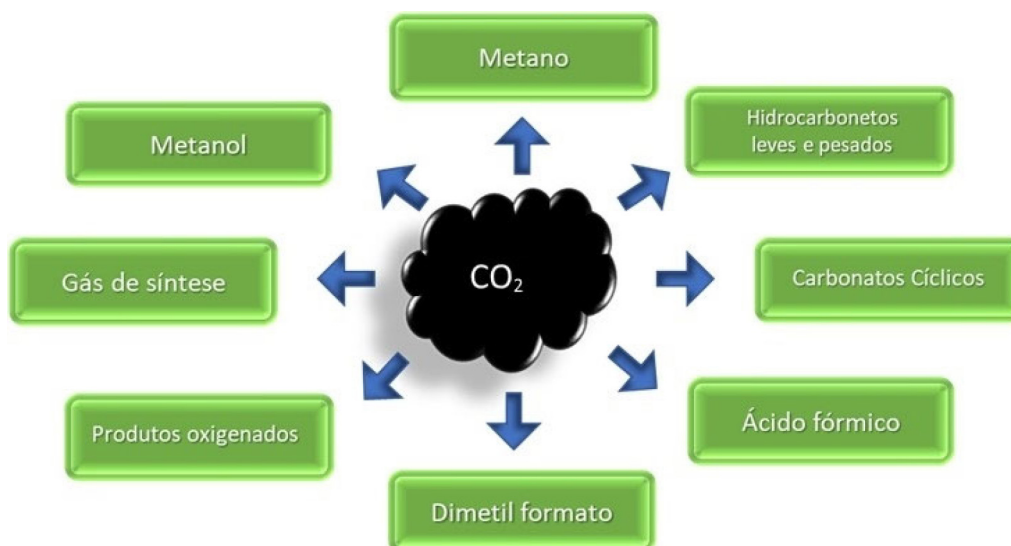
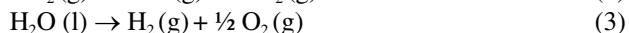
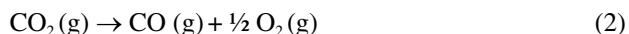
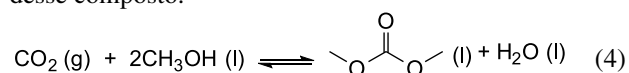


Figura 4. Principais produtos que podem ser obtidos a partir da conversão do CO₂.



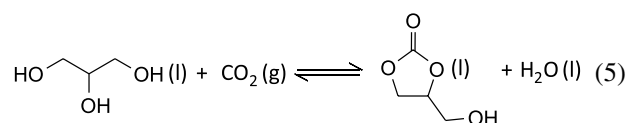
2.3. Reação com metanol

A reação de CO₂ com metanol para a formação direta de dimetil carbonato (Equação 4) é estudada com frequência na literatura,^{42,43} uma vez que esse produto possui aplicação no setor químico⁴⁴ e como combustível.⁴⁵ A síntese direta, entretanto, sofre limitações relacionadas a equilíbrio químico, necessitando o uso de agentes de carbonilação.³¹ Por conta do baixo rendimento, ainda não é um processo comercialmente adequado para a produção desse composto.⁴⁶



2.4. Carbonatação de glicóis

Destaca-se também a obtenção de carbonatos cíclicos por meio da carbonatação de glicóis (Equação 5) com o CO₂.^{47,48} Apesar de inicialmente parecer mais ecologicamente sustentável que os processos de cicloadição utilizando epóxidos, esse processo não é termodinamicamente favorável, de forma que as conversões obtidas são baixas a não ser que agentes supressores de água sejam utilizados no meio.⁴⁹



Como já exposto, apesar das inúmeras possibilidades de conversão para o CO₂, algumas apresentam problemas que dificultam a escalabilidade dos processos. Alguns desses processos possuem uma perspectiva mais positiva, e por isso serão tratados com mais detalhe nesse artigo. São eles: a hidrogenação e a cicloadição de CO₂ a epóxidos.

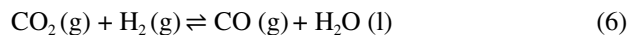
2.5. Hidrogenação de CO₂

A hidrogenação de CO₂ é um dos processos mais promissores, atualmente, em relação ao uso de CO₂, uma vez que já existem processos industriais similares, facilitando a escalabilidade, e possui boa eficiência se comparado com outros processos fotoquímicos e eletroquímicos menos desenvolvidos.¹⁰ É possível obter, a partir dessa reação, diversos produtos de interesse para a indústria química e combustível, entre eles o metano, o metanol, hidrocarbonetos com diferentes tamanhos de cadeia e produtos oxigenados.³¹

2.5.1. Hidrogenação a CO por reação reversa de mudança água-gás (rWGS)

A hidrogenação do CO₂ a CO via rWGS (Equação 6) é um processo bastante aplicado em larga escala, principalmente para o ajuste da razão CO/H₂ do gás de síntese.³¹ Apesar

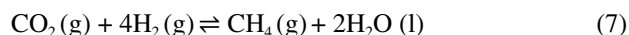
de ser menos favorável termodinamicamente do que a hidrogenação direta do CO₂, esse processo é chave para a produção de metano e de produtos da síntese de Fischer-Tropsch.



Essa reação procede, de maneira padrão, com a ativação do CO₂ por catalisadores de óxidos metálicos, de forma que o carbono da molécula se liga ao sítio metálico e ao oxigênio do óxido utilizado como suporte, incorrendo na formação de um intermediário carboxílico (*HOCO).⁵⁰

2.5.2. Hidrogenação a metano

A hidrogenação de CO₂ a metano ou metanação é uma reação exotérmica, que ocorre normalmente em temperaturas entre 200 e 400 °C. Nessas condições, além da reação de metanação (Equação 7), podem ocorrer paralelamente a formação de carbono e de gás de síntese por meio da reação reversa de mudança água-gás (rWGS).³⁵



A síntese direta de CO₂ a metano foi realizada pela primeira vez em 1902, pelos químicos Paul Sabatier e J. B. Senderens, razão pela qual essa reação de hidrogenação é também conhecida como reação de Sabatier. Os autores descreveram a reação ocorrendo na presença de níquel reduzido, e observaram o início da produção de metano em temperaturas a partir de 200 °C, alcançando um ponto ótimo em 250 °C.⁵¹

Apesar de Sabatier ter sido laureado com o prêmio Nobel de 1912 pelo seu método de hidrogenação de compostos orgânicos, por muitos anos a metanação possuiu aplicação industrial apenas como etapa de purificação de catalisadores, atuando na remoção de CO e CO₂ desses. A situação ambiental, entretanto, renovou o interesse dos pesquisadores nesse processo.⁵²

O mecanismo de metanação em catalisadores heterogêneos foi estudado por DRIFTS (Refletância difusa com transformada de Fourier) e duas rotas principais foram identificadas: a rota 1, formando como intermediário o ânion formato e a rota 2, formando CO (Figura 5). No primeiro caso, ocorre inicialmente a quebra da ligação C-O para formação do composto H₂COH ou H₃CO, com posterior hidrogenação. No segundo caso, a reação se inicia com a quebra da ligação C-O, seguida da dissociação de C e O, e hidrogenação para a formação do CH₄, sendo que essas etapas podem ocorrer em diferentes ordens dependendo do catalisador utilizado.^{50,53}

2.5.3. Hidrogenação a metanol

O metanol é um produto de grande interesse industrial não só pela possibilidade de sua utilização como combustível, mas também como precursor para formação de hidrocarbonetos de cadeia longa.⁵⁴

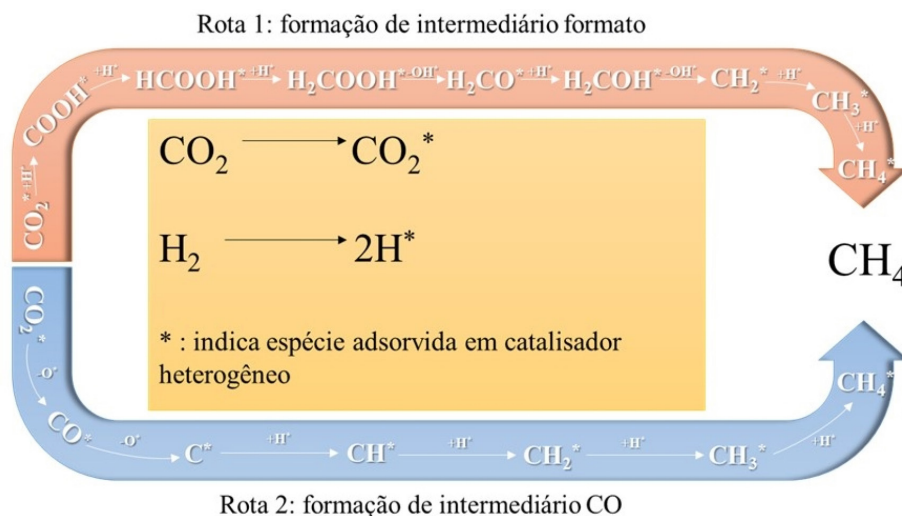
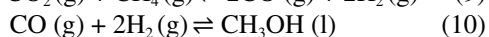
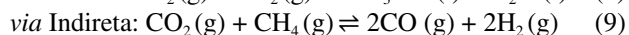
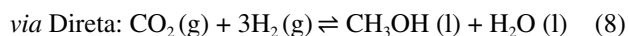


Figura 5. Rotas reacionais que podem ser utilizadas para a formação de CH₄ a partir de CO₂.

Originalmente sintetizado a partir do gás de síntese, um estudo mecanístico realizado por Rozovskii e colaboradores⁵⁵ demonstrou que o CO₂ poderia atuar como um substituto promissor do CO, uma vez que reações realizadas com a mistura de gás de síntese e CO₂ levou a maiores taxas de conversão.

A obtenção de metanol pode se dar por duas vias: a via direta (Equação 8), em que CO₂ e H₂ reagem para a produção de metanol; e a via indireta (Equação 9 e 10), em que o CO₂ primeiro passa pela rWSG, originando CO, que em seguida é hidrogenado a metanol.^{10,31}

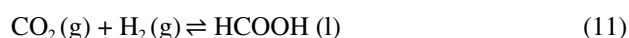


Já existem plantas comerciais que produzem metanol a partir de CO₂, tendo a primeira delas surgido na Islândia em 2011.⁵⁵ Em 2019 foi concluída a instalação de uma planta na Alemanha,⁵⁶ o que torna promissor o uso desse processo para conversão de grandes quantidades de CO₂.

2.5.4. Hidrogenação a ácido fórmico e formatos

O ácido fórmico é um produto muito aplicado como conservante na armazenagem de alimentos e nas indústrias têxtil e de couro, além de ser intermediário na síntese de outros compostos orgânicos.⁵⁷ O processo de produção a partir de CO₂ mais comum é a hidrólise do metil formato, introduzido pela BASF em 1981, mas que hoje já está presente em diversas indústrias como a Eastman Chemical Company e a Luxi Chemical group.⁵⁷

A formação do ácido fórmico a partir do CO₂ é termodinamicamente desfavorável, incorrendo na necessidade da utilização de bases orgânicas e/ou inorgânicas que favoreçam a dissolução do CO₂, (Equação 11 e 12), de forma que uma segunda etapa de separação é necessária para que se obtenha o ácido fórmico puro.^{10,57}



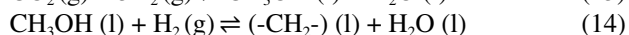
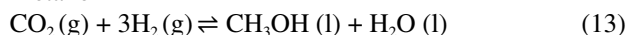
Nessa reação, o CO₂ age como um eletrófilo ou ácido de Lewis, de forma que uma base ou nucleófilo fazem o papel de ativadores.¹⁰ Em 2010, a BASF patenteou um processo testado em escala piloto que consistia na hidrogenação do CO₂ em presença de trihexil amina e em solvente polar diol (foram utilizados o 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol e 2-metil-1,3-propanodiol), utilizando catalisador de rutênio, com posterior recuperação do catalisador e separação do produto.⁵⁸

2.5.5. Hidrogenação a hidrocarbonetos

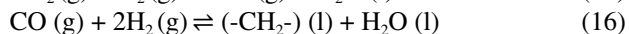
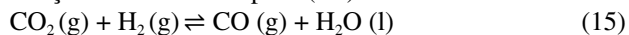
Outros produtos que podem ser obtidos a partir da hidrogenação de CO₂ são os hidrocarbonetos de cadeias com mais de dois carbonos, com aplicação como combustíveis e para a produção de outros químicos importantes para a indústria.⁵⁹ No processo convencional, esses produtos são obtidos a partir da reação de Fischer-Tropsch com o CO, proveniente de fontes não-renováveis.⁶⁰ Esse processo foi desenvolvido em 1925 e começou a ser aplicado industrialmente na Alemanha durante a Segunda Guerra mundial.⁶¹ A utilização do CO₂ como substituto, apesar de possuir dificuldades termodinâmicas, tem se mostrado interessante para tornar a produção desses combustíveis mais sustentável.

Nos estudos realizados com catalisadores heterogêneos, dois mecanismos se apresentaram predominantes, um mediado por metanol e outro em que esse composto não é intermediário, seguindo a rota convencional de Fischer-Tropsch. No primeiro caso, inicialmente ocorre a reação entre CO₂ e H₂ para formação do metanol (Equação 13), e esse é, em seguida, transformado em hidrocarbonetos, geralmente mais leves, como a gasolina (Equação 14). No segundo caso, a reação passa primeiro por uma etapa de rWSG (Equação 15) para obtenção do CO e segue para a reação de Fischer-Tropsch tradicional (Equação 16).⁶²

Metanol



Reação de Fischer-Tropsch (FT)

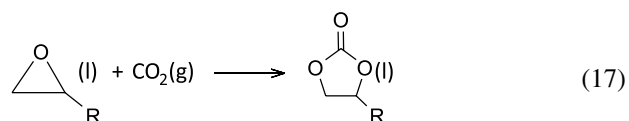


2.6. Cicloadição de CO₂ a epóxidos

Os carbonatos cíclicos são materiais com valor industrial para aplicações diversas, como solventes apróticos,⁶³ eletrólitos em baterias de íon-lítio⁶⁴ e aditivos de combustíveis,⁶⁵ além de serem intermediários orgânicos na produção de fármacos⁶⁶ e químicos finos.⁶⁷

A rota original de produção dos carbonatos cíclicos utiliza o fosgênio, agente tóxico e corrosivo, o que torna interessante a possibilidade de produzir esses compostos a partir de espécies menos perigosas como é o caso da rota do CO₂.⁶⁸ Além disso, quando empregados catalisadores altamente ativos, a cicloadição pode ocorrer em condições amenas de temperatura e pressão, descartando a possibilidade desse processo ter custos indiretos de energia que aumentem a emissão de CO₂.³⁴

A reação de cicloadição (Equação 17) é termodinamicamente favorável e sua força motriz é a abertura do anel epóxido, liberando a energia de tensão do anel.³⁴



A obtenção de carbonatos cíclicos a partir de CO₂ data da década de 40, indicada em uma patente alemã pela reação do CO₂ com 1,2-epóxidos, e a partir da década de 50, já se tinha um projeto de planta piloto para produção em maior escala desses compostos.⁶⁹ Atualmente, existem alguns processos industriais já bem sedimentados como o processo Omega, da Shell, que ocorre em duas etapas, sendo a primeira a cicloadição do óxido de etileno com CO₂ para obtenção do carbonato, seguido da hidrólise desse produto para obtenção de etilenoglicol.⁶⁹ Também é bem estabelecido o processo Asahi Kasei para produção de monoetilenoglicol e policarbonato de alta qualidade a partir da reação entre o óxido de etileno, o CO₂ e o bisfenol A.⁷⁰

O mecanismo da reação de cicloadição a partir de epóxidos e CO₂ envolvendo simultaneamente catalisadores ácidos e básicos se inicia, no geral, com a ativação do epóxido pelo ácido de Lewis seguido da abertura do anel pelo ataque nucleofílico do catalisador básico. O oxigênio negativamente carregado do intermediário originado pela abertura do anel, então, realiza um ataque nucleofílico ao carbono do CO₂, seguido de uma eliminação intramolecular cíclica que origina o carbonato e regenera o catalisador.^{71,72}

A síntese desses produtos a partir do CO₂ e de um agente epóxido é bastante estudada, e pode ser realizada com diferentes catalisadores homogêneos.⁷³⁻⁷⁶ A utilização de catalisadores homogêneos, entretanto, apresenta algumas desvantagens, como a dificuldade de recuperação e reuso desses catalisadores, o que impulsiona o desenvolvimento de catalisadores heterogêneos que possam desempenhar essa função.⁷⁷

3. Principais Catalisadores Usados nas Reações Envolvendo Conversão de CO₂

Uma busca rápida na literatura mostra que, nos últimos anos, as pesquisas envolvendo a busca por catalisadores heterogêneos que possam ser utilizados em reações envolvendo a conversão de CO₂, seja ela através da hidrogenação,^{52,78-85} cicloadição de CO₂ a anéis epóxidos,^{34,86-90} fotorredução,⁹¹⁻⁹⁵ ou eletrocatalise,⁹⁶⁻⁹⁹ por exemplo, são muitas. No entanto, muito ainda precisa ser avaliado. Isso porque, em qualquer reação catalítica, a seletividade do produto juntamente com a atividade e estabilidade do catalisador serão essenciais para definir se o material é ou não promissor. Isso deve ser muito bem avaliado, pois a molécula do CO₂ possui alta estabilidade, e isso é um grande desafio. A energia associada à quebra da ligação O=C=O é de aproximadamente 750 kJ mol⁻¹, exigindo catalisadores altamente ativos.¹⁰⁰ Essa alta demanda energética surge como um gargalo para a implementação em larga escala de tecnologias envolvendo a hidrogenação de CO₂, por exemplo, para metanol.

Em relação às reações de hidrogenação, especialmente a metanação, muitas pesquisas tem focado seus trabalhos em materiais à base de Ni^{84,101-104} e Ru^{85,105,106} suportados sobre SiO₂, Al₂O₃, Ce, óxidos de Zr, materiais mesoporosos, carbonos porosos, materiais derivados da hidrotalcita e zeólitas.^{78,79,81}

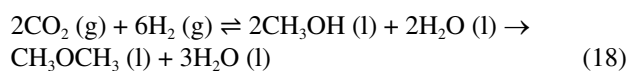
A hidrogenação de CO₂ para produção de metanol e/ou dimetil éter (DME)^{107,108,109} é uma excelente rota, considerando-se que se trata de uma matéria-prima reciclada a ser empregada em processos sustentáveis. O metanol pode ser adotado como aditivo para combustíveis e também como precursor de muitos produtos químicos como formaldeído, ácido acético, metil-metacrilato, dimetil-*tert*-butil éter e dimetil carbonato,¹¹⁰ conforme já relatamos aqui no texto. O DME é um composto que apresenta características interessantes. Sua utilização tem crescido bastante em países asiáticos em substituição ao diesel, visto que apresenta número de cetano maior que o do próprio diesel, além de ser considerado um combustível mais limpo por ser livre de enxofre e aromáticos, emitindo menos CO, NO_x e particulados.¹¹¹

Para produção de metanol é necessário a adição de H₂, e a conversão é feita utilizando catalisadores à base de cobre (Cu) e óxido de zinco (ZnO) tendo alumina como promotor textural, que são bastante ativos e seletivos neste

processo.^{107,112} O DME é obtido a partir da desidratação bimolecular do metanol utilizando variados catalisadores ácidos. Os produtos destas reações estão diretamente relacionados com o tipo de suporte e/ou aditivo presente no catalisador. Deste modo, é necessário um catalisador ativo para esta reação, mas também seletivo, de modo a evitar a formação de subprodutos indesejáveis.¹¹³

O catalisador disponível comercialmente para síntese de metanol é constituído de 50-70 % de CuO, 20-50 % de ZnO e 5-20 % de Al₂O₃. Outros óxidos, como de cromo, magnésio, terras raras, gálio ou zircônio podem ser usados como substitutos da Al₂O₃.^{106,114-119}

A obtenção de DME a partir de CO₂ é dada segundo a Equação 18. Para esta rota deve ser utilizado um catalisador de carácter bifuncional, que seja capaz de realizar as etapas de hidrogenação do CO₂ a metanol, promovida pelos metais, e em seguida desidratação do álcool a DME, função desempenhada pela função ácida do catalisador/suporte.¹²⁰⁻¹²⁷ Zeólitas e alumina são os principais suportes usados para tal finalidade.^{123,126-128}



Alguns estudos mostram que os carbonatos cíclicos podem ser sintetizados pela reação de cicloadição de CO₂ a epóxidos utilizando catalisadores com propriedades ácidas e básicas. Os sistemas catalíticos mais usados para adição de CO₂ aos epóxidos contém sítios ácidos de Lewis (eletrófilos) para ativação do anel epóxido e/ou CO₂, e sítios básicos de Lewis que atuam como nucleófilos (Figura 6).^{34,129,130}

Vários catalisadores, como líquidos iônicos, sais de metais alcalinos, sais de amônio quaternário e complexos de metais de transição, foram desenvolvidos para essas reações. No entanto, o uso de catalisadores homogêneos traz consigo problemas relacionados às etapas de purificação do produto da reação e recuperação do catalisador.¹³¹ Nos últimos anos, vários catalisadores heterogêneos tem sido usados, e dentre eles destacam-se catalisadores baseados em hidrotalcitas,¹³² SiO₂ modificada,¹³³⁻¹³⁵ zeólitas^{130,136-138} e carbono poroso.^{139,140}

Muitos trabalhos fazem uso de MOFs (Metal-organic frameworks).^{90,141-143} MOFs são catalisadores interessantes para tal finalidade, pois, a presença de porosidade, do centro metálico e de ligantes orgânicos podem ativar o substrato e melhorar significativamente a atividade catalítica.¹⁴¹ As zeólitas chamam atenção pois sua estrutura microporosa fornece uma alta área superficial e tamanhos de poros muito específicos, de forma que a seletividade que este catalisador pode proporcionar para a reação de cicloadição de CO₂ a epóxidos permite a produção de moléculas muito interessantes para a indústria química.^{130,136-138} As zeólitas com estrutura hierárquica de poros pode se destacar nos próximos anos como um dos principais tipos de catalisadores para este tipo de reação.

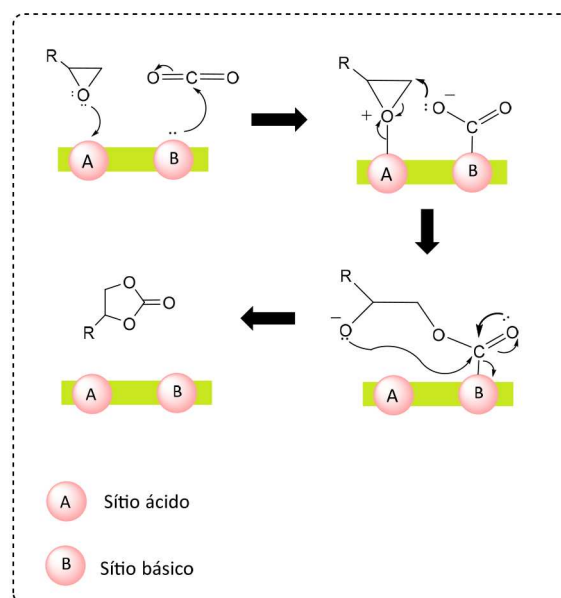
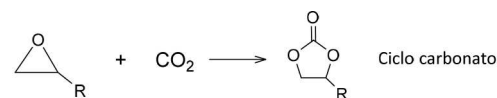


Figura 6. Representação esquemática da reação de cicloadição de CO₂ a anel epóxido

A Tabela 1 mostra um resumo dos principais catalisadores usados em reações envolvendo a conversão de CO₂. Para a produção de metano, os principais catalisadores são compostos de níquel, suportados, principalmente em óxidos de alumínio e titânio. Para a obtenção de metanol e dimetil éter, o cobre é o metal mais estudado, mas verifica-se a investigação de variados suportes que possam maximizar a conversão e seletividade, com destaque para óxidos mistos, materiais nanoestruturados e zeólitas.

Para as reações de cicloadição, verifica-se a utilização de uma variedade maior de catalisadores, com destaque para as MOFs e as zeólitas. As MOFs apresentam boas performances catalíticas devido principalmente à combinação de altas áreas superficiais e fácil funcionalização, sendo possível a criação de poros de diversos tipos, criação de sítios metálicos abertos e a incorporação de ligantes diversos que podem favorecer a ativação do substrato, no caso o CO₂.

As zeólitas também são destaque entre os catalisadores utilizados para cicloadição, e seu interesse industrial é devido à combinação de várias propriedades únicas, incluindo alta área superficial, boa capacidade de troca iônica, forte acidez e, mais importante, alta estabilidade térmica/hidrotérmica. Além disso, os canais cristalinos regulares permitem que esses materiais realizem reações de forma seletiva, permitindo assim a discriminação de reagentes, produtos e estados de transição em escala molecular.^{130,136-138} No entanto, muitas das vezes, a estrutura microporosa destes materiais faz com que muitas reações não se processem como o esperado, e consequentemente a conversão seja menor que o esperado, assim como a seletividade para um determinado produto em específico.

Tabela 1. Principais catalisadores usados em reações de hidrogenação e cicloadição

Tipo de catalisador	Reação	Produto principal	Referência
Nanopartículas de Ni suportadas em SiO ₂	Hidrogenação	Metano	84
Zeólitas impregnadas com Ni	Hidrogenação	Metano	103
Óxidos de Ni derivados de hidrotalcita incorporados com La	Hidrogenação	Metano	102
Óxidos de Mg derivados de hidrotalcita incorporados com La	Hidrogenação	Metano	102
Óxidos de Al derivados de hidrotalcita incorporados com La	Hidrogenação	Metano	102
Zeólitas impregnadas com Ni e Mg	Hidrogenação	Metano	104
Nanopartículas de Ni suportadas em sílica	rWGS	CO	101
Ru suportado em TiO ₂ aditivado com Li	Hidrogenação	Metano	85
Ru suportado em TiO ₂ aditivado com K	Hidrogenação	Metano	85
Ru suportado em TiO ₂ aditivado com Cs	Hidrogenação	Metano	85
Ru suportado em TiO ₂ aditivado com Na	Hidrogenação	Metano	85
Rh suportado em óxido de Ti	Hidrogenação	Metano	105
Rh suportado em óxido de Al	Hidrogenação	Metano	105
Ru suportado em óxido de Ti	Hidrogenação	Metano	105
Ru suportados em óxido de Al	Hidrogenação	Metano	105
Óxido binário de ZnO-ZrO ₂ impregnado com Cu	Hidrogenação	Metanol	107
Óxido de Zn impregnado com Cu	Hidrogenação	Metanol	112
Sílica mesoporosa SBA-15 impregnada com Au e CuO	Hidrogenação	Metanol	116
Cluster de Pd suportado em Ln ₂ O ₃	Hidrogenação	Metanol	144
Partículas de Pd suportadas em β-Ga ₂ O ₃	Hidrogenação	Metanol	118
Óxidos mistos de CuO-ZnO aditivados com TiO ₂	Hidrogenação	Metanol	119
Óxidos mistos de CuO-ZnO aditivados com ZrO ₂	Hidrogenação	Metanol	119
Óxidos mistos de CuO-ZnO aditivados com TiO ₂ -ZrO ₂	Hidrogenação	Metanol	119
Sistema híbrido constituído de mistura sólida de zeólita H-ZSM5 e Cu-ZnO-ZrO ₂	Hidrogenação	Dimetil éter	120
Nanopartículas de Cu suportadas em Al ₂ O ₃	Hidrogenação	Dimetil éter	121
Sistema híbrido de Cu-Zn-Zr suportado em zeólita do tipo FER	Hidrogenação	Dimetil éter	145
Sistema binário composto de zeólitas hierárquicas ZSM-5 e Pd suportado em ZnO	Hidrogenação	Dimetil éter	123
Nanopartículas de PdZn suportadas em zeólita ZSM-5	Hidrogenação	Dimetil éter	124
Sistema misto de Cu/ZnO/Al ₂ O ₃ encapsulado em nanoestruturas mesoporosas de SiO ₂ -Al ₂ O ₃	Hidrogenação	Dimetil éter	125
Sistema misto de Cu/ZnO/Al ₂ O ₃ encapsulado em nanoestruturas mesoporosas de SiO ₂ -Al ₂ O ₃	Hidrogenação	Metanol	125
Sistema bifuncional Cu-ZnO suportado em γ-Al ₂ O ₃	Hidrogenação	Dimetil éter	126
Sistema bifuncional Cu-ZnO suportado em γ-Al ₂ O ₃	Hidrogenação	Metanol	126
Óxidos de Cu-Zn-Al encapsulados em membrana amorfa de sílica-alumina	Hidrogenação	Dimetil éter	127
Compósito de zeólita mesoporosa de titânio e silicato (MTS-1) e <i>templates</i> orgânicos de hidróxido de tetrapropilamônio	Cicloadição	Carbonato de cloropropeno	130
Compósito de zeólita mesoporosa de titânio e silicato (MTS-1) e <i>templates</i> orgânicos de cloreto de polidialildimetilamônio	Cicloadição	Carbonato de cloropropeno	130
Estrutura zeolítica e imidazólica (ZIF-78)	Cicloadição	Carbonato de propileno	131
Compósitos de óxidos de Zn-Al modificados com Mg	Cicloadição	Carbonato de propileno	132
Compósitos de óxidos de Zn-Al modificados com Ca	Cicloadição	Carbonato de propileno	132
Compósitos de óxidos de Zn-Al modificados com Sr	Cicloadição	Carbonato de propileno	132
Compósitos de óxidos de Zn-Al modificados com Ba	Cicloadição	Carbonato de propileno	132
Material de carbono-sílica do tipo core-shell dopado com nitrogênio	Cicloadição	Carbonato de cloropropeno	133
Oxido de ferro recoberto com sílica funcionalizada com melamina	Cicloadição	Carbonato de 4-feniletileno	134
Oxido de ferro recoberto com sílica funcionalizada com melamina	Cicloadição	Carbonato de cloropropeno	134
Oxido de ferro recoberto com sílica funcionalizada com melamina	Cicloadição	Carbonato de propileno	134

Tabela 1. Principais catalisadores usados em reações de hidrogenação e cicloadição (cont.)

Tipo de catalisador	Reação	Produto principal	Referência
Oxido de ferro recoberto com sílica funcionalizada com melamina	Cicloadição	carbonato à partir de óxido de butileno	134
Oxido de ferro recoberto com sílica funcionalizada com melamina	Cicloadição	Carbonato a partir do 1,2-epoxihexano	134
Oxido de ferro recoberto com sílica funcionalizada com melamina	Cicloadição	carbonato a partir de fenil éter glicídico	134
Oxido de ferro recoberto com sílica funcionalizada com melamina	Cicloadição	carbonato a partir do 1,2-epoxi ciclohexano	134
Sílica mesoporosa do tipo MCM-41 funcionalizada com Zn e líquido iônico (trimetoxisilil)propil-3-metilimidazolio	Cicloadição	Carbonato de propileno	135
Sílica mesoporosa do tipo MSN funcionalizada com Zn e líquido iônico (trimetoxisilil)propil-3-metilimidazolio	Cicloadição	Carbonato de propileno	135
Sílica mesoporosa do tipo BMM funcionalizada com Zn e líquido iônico (trimetoxisilil)propil-3-metilimidazolio	Cicloadição	Carbonato de propileno	135
Zeólita do tipo beta	Cicloadição	Carbonato de propileno	136
Zeólita do tipo beta	Cicloadição	Carbonato a partir do óxido de ciclohexeno	136
Zeólita do tipo beta	Cicloadição	Carbonato de estireno	136
Zeólita do tipo beta	Homopolimerização	Poliéter	136
zeólita ZSM-5	Cicloadição	Carbonato de estireno	137
Rho-MOF	Cicloadição	Carbonato de cloropropeno	138
Rho-MOF	Cicloadição	carbonato de propileno	138
Sod-MOF	Cicloadição	Carbonato de cloropropeno	138
Sod-MOF	Cicloadição	carbonato de propileno	138
Esferas de carbono mesoporoso dopadas com nitrogênio	Cicloadição	Carbonato de ciclopropeno	139
Nanocompósitos de óxidos de zinco e ferro com nitreto de carbono grafitico	Cicloadição	Carbonato de propileno	140
MOF de acil amida decorada com Co(II)	Cicloadição	Carbonato de estireno	141
MOF de acil amida decorada com Co(II)	Cicloadição	carbonato de ciclohexeno	141
MOF do tipo UIO-66	Cicloadição	Carbonato de estireno	142
MOF do tipo Mg-MOF-74	Cicloadição	Carbonato de estireno	142
MOF do tipo MIL-101	Cicloadição	Carbonato de estireno	142
MOF do tipo CuBTC	Cicloadição	Carbonato de estireno	142
MOF do tipo ZIF-8	Cicloadição	Carbonato de estireno	142
MOF do tipo IRMOF-3	Cicloadição	Carbonato de estireno	142
MOF do tipo MOF-5	Cicloadição	Carbonato de estireno	142
Zr-MOF com diferentes grupos funcionais	Cicloadição	Carbonato de propileno	143

Diversas modificações sintéticas já foram estudadas para esses materiais visando criar mesoporosidade, seja ela por modificações sintéticas ou pós síntese.

Uma linha de pesquisa relativamente nova, e de enorme potencial é a síntese de zeólitas embrionárias, que são aluminossilicatos amorfos formados no estágio inicial da síntese da zeólita convencional. Esses materiais se apresentam na forma de nanocristais, e geralmente possuem comportamento catalítico superior à zeólita convencional uma vez que seus sítios ativos (como os sítios ácidos de Brønsted, por exemplo) são extremamente acessíveis.^{146,147}

O primeiro relato de zeólita embrionária ocorreu no início da década de 80, mas somente 30 anos depois, em

um conjunto de estudos, Haw *et al.*,^{146,147} Patial *et al.*¹⁴⁸ e Inagaki *et al.*¹⁴⁹ perceberam que as zeólitas embrionárias, intermediários nanométricos invisíveis por difração de raios-X, tinham um comportamento catalítico superior ao da zeólita convencional. A preparação contou com a interrupção da cristalização da estrutura convencional da zeólita antes que a cristalização fosse detectável por DRX.

Sendo assim, pode-se dizer que o uso de nanozeólitas embrionárias com estrutura hierárquica de poros pode ser um caminho muito interessante para a síntese de catalisadores que possam vir a ser usados nas várias reações que buscam converter o CO₂ a moléculas de maior interesse. Este tipo de material pode atuar como suporte para nanopartículas metálicas que são catalisadores para reações de hidrogenação,

por exemplo, e como catalisador para reações de cicloadição de CO₂ a anéis epóxidos. As frentes de atuação são inúmeras.

4. Conclusão

A necessidade de minimizar as emissões de CO₂ na atmosfera impulsiona o aprofundamento de pesquisas em diversas soluções para o problema, como mostrado neste artigo. Para captura e armazenamento, a literatura apresenta opções, como absorção por solventes e adsorção em materiais sólidos de alta seletividade, como zeólitas e sílicas mesoporosas. Entretanto, para que a diminuição de CO₂ na atmosfera seja realmente efetiva, além da captura e armazenamento também é necessário encontrar formas de transformar o CO₂ em produtos duráveis e de maior valor agregado.

Dentre as reações de conversão de CO₂ estudadas, a hidrogenação e a cicloadição a epóxidos são as mais amplamente encontradas na literatura e já se tem registros de aplicação dessas em contexto industrial. Atualmente, os trabalhos envolvendo essas reações buscam meios de otimizar as condições e os custos envolvidos.

Os catalisadores heterogêneos se destacam no uso para reações de conversão de CO₂ devido às suas propriedades e possibilidade de reuso, e vêm sendo testados e melhorados de forma a obter condições ótimas para essas reações. Há, na literatura, uma grande variedade de catalisadores heterogêneos utilizados nessas reações, como materiais de sílica, alumina, carbono, entre outros. Destaca-se, ainda, o uso de MOFs, cujas porosidade e possibilidade de inclusão de diferentes ligantes orgânicos podem melhorar a atividade catalítica; e as zeólitas, que, além de possuírem estrutura microporosa, alta área superficial e estabilidade térmica, podem ser modificadas para otimizar suas propriedades catalíticas, como no caso das zeólitas embrionárias e hierárquicas. O estudo do desenvolvimento e/ou melhoria desses materiais possibilita a otimização e escalonamento das reações de conversão de CO₂, favorecendo a mitigação das emissões desse gás.

Agradecimentos

Os autores agradecem aos órgãos de fomento, CNPq (140740/2021-0), FAPEMIG e CAPES (88887.496026/2020-00, 001) por todo suporte financeiro, ao INCT Midas (465594/2014-0), e as Redes Candonga e Plataforma.

Referências Bibliográficas

1. Sítio IPCC *Assessment Report 6 Climate Change 2021: The Physical Science Basis* 2021. Disponível em: <<https://www.ipcc.ch/report/ar6/wg1/>>. Acesso em: 9 março 2022.
2. Sarmiento, J. L.; Gruber, N.; Sinks for anthropogenic carbon. *Physics Today* **2002**, 55, 30. [Crossref]
3. Baird, C.; Cann, M.; *Environmental Chemistry*, Fifth W. H. Freeman and Company: New York, 2012.
4. Sítio NOAA Trends in Atmospheric Carbon Dioxide. Disponível em: <<https://gml.noaa.gov/ccgg/trends/weekly.html>>. Acesso em: 9 março 2022.
5. Sítio UNFCCC *Decisions adopted by the Conference of the Parties* 2016. Disponível em: <<https://unfccc.int/resource/docs/2015/cop21/eng/10a01.pdf>>. Acesso em: 9 março 2022.
6. Sítio UNFCCC *Glasgow Climate Pact* 2021. Disponível em: <<https://unfccc.int/process-and-meetings/conferences/glasgow-climate-change-conference-october-november-2021/outcomes-of-the-glasgow-climate-change-conference>>. Acesso em: 9 março 2022.
7. Martens, J. A.; Bogaerts, A.; De Kimpe, N.; Jacobs, P. A.; Marin, G. B.; Rabaey, K.; Saeys, M.; Verhelst, S.; The Chemical Route to a Carbon Dioxide Neutral World. *ChemSusChem* **2017**, 10, 1039. [Crossref] [PubMed]
8. Sanna, A.; Uibu, M.; Caramanna, G.; Kuusik, R.; Maroto-Valer, M. M.; A review of mineral carbonation technologies to sequester CO₂. *Chemical Society Reviews* **2014**, 43, 8049. [Crossref]
9. Haszeldine, R. S.; Carbon Capture and Storage: How Green Can Black Be? *Science* **2009**, 325, 1647. [Crossref]
10. Ra, E. C.; Kim, K. Y.; Kim, E. H.; Lee, H.; An, K.; Lee, J. S.; Recycling Carbon Dioxide through Catalytic Hydrogenation: Recent Key Developments and Perspectives. *ACS Catalysis* **2020**, 10, 11318. [Crossref]
11. Dibenedetto, A.; Nocito, F.; The Future of Carbon Dioxide Chemistry. *ChemSusChem* **2020**, 13, 6219. [Crossref] [PubMed]
12. Boot-Handford, M. E.; Abanades, J. C.; Anthony, E. J.; Blunt, M. J.; Brandani, S.; Mac Dowell, N.; Fernández, J. R.; Ferrari, M. C.; Gross, R.; Hallett, J. P.; Haszeldine, R. S.; Heptonstall, P.; Lyngfelt, A.; Makuch, Z.; Mangano, E.; Porter, R. T. J.; Pourkashanian, M.; Rochelle, G. T.; Shah, N.; Yao, J. G.; Fennell, P. S.; Carbon capture and storage update. *Energy & Environmental Science* **2014**, 7, 130. [Crossref]
13. Abu-Khader, M.; Recent progress in CO₂ capture/sequestration: A review. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects* **2006**, 28, 1261. [Crossref]
14. Sanz-Pérez, E. S.; Murdock, C. R.; Didas, S. A.; Jones, C. W.; Direct Capture of CO₂ from Ambient Air. *Chemical Reviews* **2016**, 116, 11840. [Crossref] [PubMed]
15. Wang, M.; Lawal, A.; Stephenson, P.; Sidders, J.; Ramshaw, C. Post-combustion CO₂ capture with chemical absorption: A state-of-the-art review. *Chemical Engineering Research and Design* **2011**, 89, 1609. [Crossref]
16. Sanz-Pérez, E. S.; Murdock, C. R.; Didas, S. A.; Jones, C. W.; Direct Capture of CO₂ from Ambient Air. *Chemical Reviews* **2016**, 116, 11840. [Crossref] [PubMed]
17. Wang, F.; Gunathilake, C.; Jaroniec, M.; Development of mesoporous magnesium oxide-alumina composites for CO₂ capture. *Journal of CO₂ Utilization* **2016**, 13, 114. [Crossref]
18. Gandara-Loe, J.; Pastor-Perez, L.; Bobadilla, L. F.; Odriozola, J. A.; Reina, T. R.; Understanding the opportunities of metal-organic frameworks (MOFs) for CO₂ capture and gas-phase CO₂ conversion processes: A comprehensive overview. *Reaction Chemistry & Engineering* **2021**, 6, 787. [Crossref]

19. Knudsen, J. N.; Jensen, J. N.; Vilhelmsen, P. J.; Biede, O.; Experience with CO₂ capture from coal flue gas in pilot-scale: Testing of different amine solvents. *Energy Procedia* **2009**, *1*, 783. [Crossref]
20. Chen, C.; Park, D. W.; Ahn, W. S.; CO₂ capture using zeolite 13X prepared from bentonite. *Applied Surface Science* **2014**, *292*, 63. [Crossref]
21. Belmabkhout, Y.; Sayari, A.; Adsorption of CO₂ from dry gases on MCM-41 silica at ambient temperature and high pressure. 2: Adsorption of CO₂/N₂, CO₂/CH₄ and CO₂/H₂ binary mixtures. *Chemical Engineering Science* **2009**, *64*, 3729. [Crossref]
22. Ham-Liu, I.; Mendoza-Nieto, J. A.; Pfeiffer, H.; CO₂ chemisorption enhancement produced by K₂CO₃- and Na₂CO₃- addition on Li₂CuO₂. *Journal of CO₂ Utilization* **2018**, *23*, 143. [Crossref]
23. Wang, R.; Wang, P.; Yan, X.; Lang, J.; Peng, C.; Xue, Q.; Promising porous carbon derived from celtuce leaves with outstanding supercapacitance and CO₂ capture performance. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2012**, *4*, 5800. [Crossref] [PubMed]
24. Hedin, N.; Chen, L.; Laaksonen, A.; Sorbents for CO₂ capture from flue gas - Aspects from materials and theoretical chemistry. *Nanoscale* **2010**, *2*, 1819. [Crossref]
25. Lam, M. K.; Lee, K. T.; Mohamed, A. R.; Current status and challenges on microalgae-based carbon capture. *International Journal of Greenhouse Gas Control* **2012**, *10*, 456. [Crossref]
26. Tongprawhan, W.; Srinuanpan, S.; Cheirsilp, B.; Biocapture of CO₂ from biogas by oleaginous microalgae for improving methane content and simultaneously producing lipid. *Bioresource Technology* **2014**, *170*, 90. [Crossref] [PubMed]
27. Baicha, Z.; Salar-García, M. J.; Ortiz-Martínez, V. M.; Hernández-Fernández, F. J.; de los Ríos, A. P.; Labjar, N.; Lotfi, E.; Elmahi, M.; A critical review on microalgae as an alternative source for bioenergy production: A promising low cost substrate for microbial fuel cells. *Fuel Processing Technology* **2016**, *154*, 104. [Crossref]
28. Nathanael, A. J.; Kannaiyan, K.; Kunhiraman, A. K.; Ramakrishna, S.; Kumaravel, V. Global opportunities and challenges on net-zero CO₂ emissions towards a sustainable future. *Reaction Chemistry & Engineering* **2021**, *6*, 2226. [Crossref]
29. Wang, Y.; Winter, L. R.; Chen, J. G.; Yan, B. CO₂ hydrogenation over heterogeneous catalysts at atmospheric pressure: From electronic properties to product selectivity. *Green Chemistry* **2021**, *23*, 249. [Crossref]
30. Aresta, M.; Dibenedetto, A.; Angelini, A. Catalysis for the valorization of exhaust carbon: From CO₂ to chemicals, materials, and fuels. technological use of CO₂. *Chemical Reviews* **2014**, *114*, 1709. [Crossref]
31. Artz, J.; Müller, T. E.; Thenert, K.; Kleinekorte, J.; Meys, R.; Sternberg, A.; Bardow, A.; Leitner, W. Sustainable Conversion of Carbon Dioxide: An Integrated Review of Catalysis and Life Cycle Assessment. *Chemical Reviews* **2018**, *118*, 434. [Crossref] [PubMed]
32. Wang, W.; Wang, S.; Ma, X.; Gong, J.; Recent advances in catalytic hydrogenation of carbon dioxide. *Chemical Society Reviews* **2011**, *40*, 3703. [Crossref] [PubMed]
33. von der Assen, N.; Jung, J.; Bardow, A.; Life-cycle assessment of carbon dioxide capture and utilization: avoiding the pitfalls. *Energy & Environmental Science* **2013**, *6*, 2721. [Crossref]
34. Shaikh, R. R.; Pornpraprom, S.; D'Elia, V.; Catalytic Strategies for the Cycloaddition of Pure, Diluted, and Waste CO₂ to Epoxides under Ambient Conditions *ACS Catalysis* **2018**, *8*, 419. [Crossref]
35. Ashok, J.; Pati, S.; Hongmanorom, P.; Tianxi, Z.; Junmei, C.; Kawi, S.; A review of recent catalyst advances in CO₂ methanation processes *Catalysis Today* **2020**, *356*, 471. [Crossref]
36. Zhang, Q.; Zhang, T.; Shi, Y.; Zhao, B.; Wang, M.; Liu, Q.; Wang, J.; Long, K.; Duan, Y.; Ning, P.; A sintering and carbon-resistant Ni-SBA-15 catalyst prepared by solid-state grinding method for dry reforming of methane. *Journal of CO₂ Utilization* **2017**, *17*, 10. [Crossref]
37. Zhang, G.; Su, A.; Du, Y.; Qu, J.; Xu, Y.; Catalytic performance of activated carbon supported cobalt catalyst for CO₂ reforming of CH₄. *Journal of Colloid and Interface Science* **2014**, *433*, 149. [Crossref]
38. Foit, S. R.; Vinke, I. C.; de Haart, L. G. J.; Eichel, R. A.; Power-to-Syngas: An Enabling Technology for the Transition of the Energy System? *Angewandte Chemie International Edition* **2017**, *56*, 5402. [Crossref] [PubMed]
39. Bermúdez, J. M.; Fidalgo, B.; Arenillas, A.; Menéndez, J. A.; Dry reforming of coke oven gases over activated carbon to produce syngas for methanol synthesis. *Fuel* **2010**, *89*, 2897. [Crossref]
40. Calleja, G.; De Lucas, A.; Van Grieken, R.; Cobalt/HZSM-5 zeolite catalyst for the conversion of syngas to hydrocarbons. *Applied Catalysis* **1991**, *68*, 11. [Crossref]
41. Rostrup-Nielsen, J.; Trimm, D. L.; Mechanisms of carbon formation on nickel-containing catalysts. *Journal of Catalysis* **1977**, *48*, 155. [Crossref]
42. Li, A.; Pu, Y.; Li, F.; Luo, J.; Zhao, N.; Xiao, F.; Synthesis of dimethyl carbonate from methanol and CO₂ over Fe-Zr mixed oxides. *Journal of CO₂ Utilization* **2017**, *19*, 33. [Crossref]
43. Marciniak, A. A.; Alves, O. C.; Appel, L. G.; Mota, C. J. A.; Synthesis of dimethyl carbonate from CO₂ and methanol over CeO₂: Role of copper as dopant and the use of methyl trichloroacetate as dehydrating agent. *Journal of Catalysis* **2019**, *371*, 88. [Crossref]
44. Selva, M.; Perosa, A.; Rodríguez-Padrón, D.; Luque, R.; Applications of Dimethyl Carbonate for the Chemical Upgrading of Biosourced Platform Chemicals. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* **2019**, *7*, 6471. [Crossref]
45. Esan, A. O.; Adeyemi, A. D.; Ganesan, S.; A review on the recent application of dimethyl carbonate in sustainable biodiesel production. *Journal of Cleaner Production* **2020**, *257*, 120561. [Crossref]
46. Santos, B. A. V.; Silva, V. M. T. M.; Loureiro, J. M.; Barbosa, D.; Rodrigues, A. E.; Modeling of physical and chemical equilibrium for the direct synthesis of dimethyl carbonate at high pressure conditions. *Fluid Phase Equilibria* **2012**, *336*, 41. [Crossref]
47. Ozorio, L. P.; Pianzolli, R.; Da Cruz MacHado, L.; Miranda, J. L.; Turci, C. C.; Guerra, A. C. O.; Souza-Aguiar, E. F.; Mota,

- C. J. A.; Metal-impregnated zeolite γ as efficient catalyst for the direct carbonation of glycerol with CO₂. *Applied Catalysis A: General* **2015**, *504*, 187. [Crossref]
48. Ozorio, L. P.; Mota, C. J. A.; Direct Carbonation of Glycerol with CO₂ Catalyzed by Metal Oxides. *ChemPhysChem* **2017**, *18*, 3260. [Crossref] [PubMed]
49. Li, J.; Wang, T.; Chemical equilibrium of glycerol carbonate synthesis from glycerol. *The Journal of Chemical Thermodynamics* **2011**, *43*, 731. [Crossref]
50. Kattel, S.; Liu, P.; Chen, J. G.; Tuning Selectivity of CO₂ Hydrogenation Reactions at the Metal/Oxide Interface. *Journal of the American Chemical Society* **2017**, *139*, 9739. [Crossref] [PubMed]
51. Sabatier, Paul; Senderens, J. B.; Nouvelle Synthèse du Méthane. *Comptes Rendus des Séances de L'Académie des Sciences* **1902**, *82*, 514. [Link]
52. Vogt, C.; Monai, M.; Kramer, G. J.; Weckhuysen, B. M.; The renaissance of the Sabatier reaction and its applications on Earth and in space. *Nature Catalysis* **2019**, *2*, 188. [Crossref]
53. Ren, J.; Guo, H.; Yang, J.; Qin, Z.; Lin, J.; Li, Z.; Insights into the mechanisms of CO₂ methanation on Ni(111) surfaces by density functional theory. *Applied Surface Science* **2015**, *351*, 504. [Crossref]
54. Olah, G. A.; Beyond oil and gas: The methanol economy. *Angewandte Chemie - International Edition* **2005**, *44*, 2636. [Crossref] [PubMed]
55. Rozovskii, A. Y.; Modern problems in the synthesis of methanol. *Russian Chemical Reviews* **1989**, *58*, 41. [Crossref]
56. Sítio MefCO₂ Final Dissemination Event at the pilot plant - MefCO₂. Disponível em: < <http://www.mefco2.eu/events/mefco2-final-dissemination-event-pilot-plant.php>>. Acesso em: 9 março 2022.
57. Hietala, J.; Vuori, A.; Johnsson, P.; Pollari, I.; Reutemann, W.; Kieczka, H.; *Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley: Weinheim, 2016.
58. Schaub, T.; Paciello, R.; Mohl, K.; Schneider, D.; Schafer, M.; Rittinger, S.; *Weltorganisation für geistiges Eigentum*, C07C51/00 **2010**. (Wo 2010/149507 A2).
59. Riedel, T.; Claeys, M.; Schulz, H.; Schaub, G.; Nam, S. S.; Jun, K. W.; Choi, M. J.; Kishan, G.; Lee, K. W.; Comparative study of Fischer-Tropsch synthesis with H₂/CO and H₂/CO₂ syngas using Fe- and Co-based catalysts. *Applied Catalysis A: General* **1999**, *186*, 201. [Crossref]
60. Schulz, H.; Short history and present trends of Fischer-Tropsch synthesis. *Applied Catalysis A: General* **1999**, *186*, 3. [Crossref]
61. Anderson, R. B.; Forty Years With The Fischer-Tropsch Synthesis. *Studies in Surface Science and Catalysis* **1984**, *19*, 457. [Crossref]
62. Panzone, C.; Philippe, R.; Chappaz, A.; Fongarland, P.; Bengaouer, A.; Power-to-Liquid catalytic CO₂ valorization into fuels and chemicals: Focus on the Fischer-Tropsch route. *Journal of CO₂ Utilization* **2020**, *38*, 314. [Crossref]
63. Parker, H. L.; Sherwood, J.; Hunt, A. J.; Clark, J. H.; Cyclic carbonates as green alternative solvents for the heck reaction. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* **2014**, *2*, 1739. [Crossref]
64. Su, C. C.; He, M.; Amine, R.; Chen, Z.; Sahore, R.; Dietz Rago, N.; Amine, K.; Cyclic carbonate for highly stable cycling of high voltage lithium metal batteries. *Energy Storage Materials* **2019**, *17*, 284. [Crossref]
65. Szori, M.; Giri, B. R.; Wang, Z.; Dawood, A. E.; Viskolcz, B.; Farooq, A.; Glycerol carbonate as a fuel additive for a sustainable future. *Sustainable Energy & Fuels* **2018**, *2*, 2171. [Crossref]
66. Wang, B.; Yang, S.; Min, L.; Gu, Y.; Zhang, Y.; Wu, X.; Zhang, L.; Elageed, E. H. M.; Wu, S.; Gao, G.; Eco-Efficient Synthesis of Cyclic Carbamates/Dithiocarbonimidates from Cyclic Carbonates/Trithiocarbonate and Aromatic Amines Catalyzed by Ionic Liquid BmimOAc. *Advanced Synthesis & Catalysis* **2014**, *356*, 3125. [Crossref]
67. Azechi, M.; Matsumoto, K.; Endo, T.; Anionic ring-opening polymerization of a five-membered cyclic carbonate having a glucopyranoside structure. *Journal of Polymer Science Part A Polymer Chemistry* **2013**, *51*, 1651. [Crossref]
68. Shaikh, A. A. G.; Sivaram, S.; Organic carbonates. *Chemical Reviews* **1996**, *96*, 951. [Crossref] [PubMed]
69. Peppel, W. J.; Preparation and Properties of the Alkylene Carbonates. *Industrial and Engineering Chemistry* **1958**, *50*, 767. [Crossref]
70. Fukuoka, S.; Kawamura, M.; Komiya, K.; Tojo, M.; Hachiya, H.; Hasegawa, K.; Aminaka, M.; Okamoto, H.; Fukawa, I.; Konno, S.; A novel non-phosgene polycarbonate production process using by-product CO₂ as starting material. *Green Chemistry* **2003**, *5*, 497. [Crossref]
71. North, M.; Pasquale, R.; Mechanism of cyclic carbonate synthesis from epoxides and CO₂. *Angewandte Chemie - International Edition* **2009**, *48*, 2946. [Crossref]
72. Rehman, A.; Eze, V. C.; Resul, M. F. M. G.; Harvey, A.; Kinetics and mechanistic investigation of epoxide/CO₂ cycloaddition by a synergistic catalytic effect of pyrrolidinopyridinium iodide and zinc halides. *Journal of Energy Chemistry* **2019**, *37*, 35. [Crossref]
73. Li, F.; Xia, C.; Xu, L.; Sun, W.; Chen, G.; A novel and effective Ni complex catalyst system for the coupling reactions of carbon dioxide and epoxides. *Chemical Communications* **2003**, *3*, 2042. [Crossref]
74. Kihara, N.; Hara, N.; Endo, T.; Catalytic Activity of Various Salts in the Reaction of 2,3-Epoxypropyl Phenyl Ether and Carbon Dioxide under Atmospheric Pressure. *The Journal of Organic Chemistry* **1993**, *58*, 6198. [Crossref]
75. Kawanami, H.; Ikushima, Y.; Chemical fixation of carbon dioxide to styrene carbonate under supercritical conditions with DMF in the absence of any additional catalysts. *Chemical Communications* **2000**, *21*, 2089. [Crossref]
76. Comerford, J. W.; Ingram, I. D. V.; North, M.; Wu, X.; Sustainable metal-based catalysts for the synthesis of cyclic carbonates containing five-membered rings. *Green Chemistry* **2015**, *17*, 1966. [Crossref]
77. Marciniak, A. A.; Lamb, K. J.; Ozorio, L. P.; Mota, C. J. A.; North, M.; Heterogeneous catalysts for cyclic carbonate synthesis from carbon dioxide and epoxides. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry* **2020**, *26*, 100365. [Crossref]

78. Lopes, J. M.; Henriques, C.; Bacariza, M. C.; Graça, I.; Bebiano, S. S.; Micro- and mesoporous supports for CO₂ methanation catalysts: A comparison between SBA-15, MCM-41 and USY zeolite. *Chemical Engineering Science* **2017**, *175*, 72. [[Crossref](#)]
79. Bacariza, M. C.; Bértolo, R.; Graça, I.; Lopes, J. M.; Henriques, C.; The effect of the compensating cation on the catalytic performances of Ni/USY zeolites towards CO₂ methanation. *Journal of CO₂ Utilization* **2017**, *21*, 280. [[Crossref](#)]
80. Sun, H.; Wang, J.; Zhao, J.; Shen, B.; Shi, J.; Huang, J.; Wu, C.; Dual functional catalytic materials of Ni over Ce-modified CaO sorbents for integrated CO₂ capture and conversion. *Applied Catalysis B: Environmental* **2019**, *244*, 63. [[Crossref](#)]
81. Bacariza, M. C.; Graça, I.; Lopes, J. M.; Henriques, C.; Tuning Zeolite Properties towards CO₂ Methanation: An Overview. *ChemCatChem* **2019**, *11*, 2388. [[Crossref](#)]
82. Wang, Y.; Kattel, S.; Gao, W.; Li, K.; Liu, P.; Chen, J. G.; Wang, H.; Exploring the ternary interactions in Cu–ZnO–ZrO₂ catalysts for efficient CO₂ hydrogenation to methanol. *Nature Communications* **2019**, *10*, 1166. [[Crossref](#)]
83. Arellano-Treviño, M. A.; He, Z.; Libby, M. C.; Farrauto, R. J.; Catalysts and adsorbents for CO₂ capture and conversion with dual function materials: Limitations of Ni-containing DFMs for flue gas applications. *Journal of CO₂ Utilization* **2019**, *31*, 143. [[Crossref](#)]
84. Vogt, C.; Groeneveld, E.; Kamsma, G.; Nachtegaal, M.; Lu, L.; Kiely, C. J.; Berben, P. H.; Meirer, F.; Weckhuysen, B. M.; Unravelling structure sensitivity in CO₂ hydrogenation over nickel. *Nature Catalysis* **2018**, *1*, 127. [[Crossref](#)]
85. Petala, A.; Panagiotopoulou, P.; Methanation of CO₂ over alkali-promoted Ru/TiO₂ catalysts: I. Effect of alkali additives on catalytic activity and selectivity. *Applied Catalysis B: Environmental* **2018**, *224*, 919. [[Crossref](#)]
86. Wang, W.; Wang, Y.; Li, C.; Yan, L.; Jiang, M.; Ding, Y.; State-of-the-Art Multifunctional Heterogeneous POP Catalyst for Cooperative Transformation of CO₂ to Cyclic Carbonates. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* **2017**, *5*, 4523. [[Crossref](#)]
87. Alves, M.; Grignard, B.; Mereau, R.; Jerome, C.; Tassaing, T.; Detrembleur, C.; Organocatalyzed coupling of carbon dioxide with epoxides for the synthesis of cyclic carbonates: Catalyst design and mechanistic studies. *Catalysis Science & Technology* **2017**, *7*, 2651. [[Crossref](#)]
88. Rasal, K. B.; Yadav, G. D.; Koskinen, R.; Keiski, R.; Solventless synthesis of cyclic carbonates by direct utilization of CO₂ using nanocrystalline lithium promoted magnesia. *Molecular Catalysis* **2018**, *451*, 200. [[Crossref](#)]
89. Panza, N.; di Biase, A.; Gallo, E.; Caselli, A.; Unexpected “ferrate” species as single-component catalyst for the cycloaddition of CO₂ to epoxides. *Journal of CO₂ Utilization* **2021**, *51*, 101635. [[Crossref](#)]
90. Ji, J.; Liu, H.; Chen, Z.; Fu, Y.; Yang, W.; Yin, S. F.; Modulating the Acidic and Basic Site Concentration of Metal-Organic Framework Derivatives to Promote the Carbon Dioxide Epoxidation Reaction. *Chemistry - A European Journal* **2021**, *27*, 11102. [[Crossref](#)] [[PubMed](#)]
91. da Silva, G. T. S. T.; Lopes, O. F.; Dias, E. H.; Torres, J. A.; Nogueira, A. E.; Faustino, L. A.; Prado, F. S.; Patrocínio, A. O. T.; Ribeiro, C.; Redução de CO₂ em hidrocarbonetos e oxigenados: fundamentos, estratégias e desafios. *Química Nova* **2021**, *44*, 963. [[Crossref](#)]
92. da Silva, G. T. S. T.; Nogueira, A. E.; Oliveira, J. A.; Torres, J. A.; Lopes, O. F.; Ribeiro, C.; Acidic surface niobium pentoxide is catalytic active for CO₂ photoreduction. *Applied Catalysis B: Environmental* **2019**, *242*, 349. [[Crossref](#)]
93. Nogueira, A. E.; da Silva, G. T. S. T.; Oliveira, J. A.; Torres, J. A.; da Silva, M. G. S.; Carmo, M.; Ribeiro, C. Unveiling CuO role in CO₂ photoreduction process – Catalyst or reactant? *Catalysis Communications* **2020**, *137*, 105929. [[Crossref](#)]
94. Nogueira, A. E.; Oliveira, J. A.; da Silva, G. T. S. T.; Ribeiro, C.; Insights into the role of CuO in the CO₂ photoreduction process. *Scientific Reports* **2019**, *9*, 1. [[Crossref](#)] [[PubMed](#)]
95. Li, S.; Hasan, N.; Ma, H.; Zhu, G.; Pan, L.; Zhang, F.; Son, N.; Kang, M.; Liu, C.; Hierarchical V₂O₅/ZnV₂O₆ nanosheets photocatalyst for CO₂ reduction to solar fuels. *Chemical Engineering Journal* **2022**, *430*, 132863. [[Crossref](#)]
96. Kuo, L.; Dinh, C. T.; Toward efficient catalysts for electrochemical CO₂ conversion to C₂ products. *Current Opinion in Electrochemistry* **2021**, *30*, 100807. [[Crossref](#)]
97. Proietto, F.; Li, S.; Loria, A.; Hu, X. M.; Galia, A.; Ceccato, M.; Daasbjerg, K.; Scialdone, O.; High-pressure synthesis of CO and syngas from CO₂ reduction using Ni–N-doped porous carbon electrocatalyst. *Chemical Engineering Journal* **2022**, *429*, 132251. [[Crossref](#)]
98. Wei, X.; Xiao, S.; Wu, R.; Zhu, Z.; Zhao, L.; Li, Z.; Wang, J.; Chen, J. S.; Wei, Z.; Activating COOH* Intermediate by Ni/Ni₃ZnC_{0.7} Heterostructure in Porous N-doped Carbon Nanofibers for Boosting CO₂ Electroreduction. *Applied Catalysis B: Environmental* **2021**, *302*, 120861. [[Crossref](#)]
99. Liu, B.; Xie, Y.; Wang, X.; Gao, C.; Chen, Z.; Wu, J.; Meng, H.; Song, Z.; Du, S.; Ren, Z.; Copper-triggered delocalization of bismuth p-orbital favours high-throughput CO₂ electroreduction. *Applied Catalysis B: Environmental* **2022**, *301*, 120781. [[Crossref](#)]
100. Mota, F. M.; Kim, D. H.; From CO₂ methanation to ambitious long-chain hydrocarbons: Alternative fuels paving the path to sustainability. *Chemical Society Reviews* **2019**, *48*, 205. [[Crossref](#)]
101. Gonçalves, R. V.; Vono, L. L. R.; Wojcieszak, R.; Dias, C. S. B.; Wender, H.; Teixeira-Neto, E.; Rossi, L. M.; Selective hydrogenation of CO₂ into CO on a highly dispersed nickel catalyst obtained by magnetron sputtering deposition: A step towards liquid fuels. *Applied Catalysis B: Environmental* **2017**, *209*, 240. [[Crossref](#)]
102. Wierzbicki, D.; Motak, M.; Grzybek, T.; Gálvez, M. E.; Da Costa, P.; The influence of lanthanum incorporation method on the performance of nickel-containing hydrotalcite-derived catalysts in CO₂ methanation reaction. *Catalysis Today* **2018**, *307*, 205. [[Crossref](#)]
103. Bacariza, M. C.; Graça, I.; Westermann, A.; Ribeiro, M. F.; Lopes, J. M.; Henriques, C.; CO₂ Hydrogenation over Ni-Based Zeolites: Effect of Catalysts Preparation and Pre-reduction Conditions on Methanation Performance. *Topics in Catalysis* **2016**, *59*, 314. [[Crossref](#)]

104. Bacariza, M. C.; Graça, I.; Bebiano, S. S.; Lopes, J. M.; Henriques, C.; Magnesium as Promoter of CO₂ Methanation on Ni-Based USY Zeolites. *Energy and Fuels* **2017**, *31*, 9776. [[Crossref](#)]
105. Panagiotopoulou, P.; Hydrogenation of CO₂ over supported noble metal catalysts. *Applied Catalysis A: General* **2017**, *542*, 63. [[Crossref](#)]
106. Frontera, P.; Macario, A.; Ferraro, M.; Antonucci, P.; Supported Catalysts for CO₂ Methanation: A Review. *Catalysts* **2017**, *7*, 59. [[Crossref](#)]
107. Wang, Y.; Kattel, S.; Gao, W.; Li, K.; Liu, P.; Chen, J. G.; Wang, H.; Exploring the ternary interactions in Cu–ZnO–ZrO₂ catalysts for efficient CO₂. *Nature Communications* **2019**, *10*, [[Crossref](#)]
108. Tada, S.; Watanabe, F.; Kiyota, K.; Shimoda, N.; Hayashi, R.; Takahashi, M.; Nariyuki, A.; Igarashi, A.; Satokawa, S.; Ag addition to CuO-ZrO₂ catalysts promotes methanol synthesis via CO₂ hydrogenation. *Journal of Catalysis* **2017**, *351*, 107. [[Crossref](#)]
109. Khusnutdinova, J. R.; Garg, J. A.; Milstein, D.; Combining Low-Pressure CO₂ Capture and Hydrogenation to Form Methanol. *ACS Catalysis* **2015**, *5*, 2416. [[Crossref](#)]
110. Wang, W.; Wang, S.; Ma, X.; Gong, J.; Recent advances in catalytic hydrogenation of carbon dioxide. *Chemical Society Reviews* **2011**, *40*, 3703. [[Crossref](#)] [[PubMed](#)]
111. Olah, G. A.; Goepfert, A.; Prakash, G. K. S.; *Beyond Oil and Gas: The Methanol Economy*, 3a. ed., Wiley: Weinheim, 2009.
112. Karelavic, A.; Ruiz, P.; The role of copper particle size in low pressure methanol synthesis via CO₂ hydrogenation over Cu/ZnO catalysts. *Catalysis Science & Technology* **2015**, *5*, 869. [[Crossref](#)]
113. Ostrovskii, V. E.; Mechanisms of methanol synthesis from hydrogen and carbon oxides at Cu-Zn-containing catalysts in the context of some fundamental problems of heterogeneous catalysis. *Catalysis Today* **2002**, *77*, 141. [[Crossref](#)]
114. Razali, N. A. M.; Lee, K. T.; Bhatia, S.; Mohamed, A. R.; Heterogeneous catalysts for production of chemicals using carbon dioxide as raw material: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2012**, *16*, 4951. [[Crossref](#)]
115. Bahruji, H.; Bowker, M.; Hutchings, G.; Dimitratos, N.; Wells, P.; Gibson, E.; Jones, W.; Brookes, C.; Morgan, D.; Lalev, G.; Pd/ZnO catalysts for direct CO₂ hydrogenation to methanol. *Journal of Catalysis* **2016**, *343*, 133. [[Crossref](#)]
116. Li, Y.; Na, W.; Wang, H.; Gao, W.; Hydrogenation of CO₂ to methanol over Au–CuO/SBA-15 catalysts. *Journal of Porous Materials* **2017**, *24*, 591. [[Crossref](#)]
117. Ye, J.; Liu, C. J.; Mei, D.; Ge, Q.; Methanol synthesis from CO₂ hydrogenation over a Pd₄/In₂O₃. *Journal of Catalysis* **2014**, *317*, 44. [[Crossref](#)]
118. Collins, S. E.; Delgado, J. J.; Mira, C.; Calvino, J. J.; Bernal, S.; Chiavassa, D. L.; Baltanás, M. A.; Bonivardi, A. L.; The role of Pd-Ga bimetallic particles in the bifunctional mechanism of selective methanol synthesis via CO₂ hydrogenation on a Pd/Ga₂O₃ catalyst. *Journal of Catalysis* **2012**, *292*, 90. [[Crossref](#)]
119. Xiao, J.; Mao, D.; Guo, X.; Yu, J.; Effect of TiO₂, ZrO₂, and TiO₂-ZrO₂ on the performance of CuO-ZnO catalyst for CO₂ hydrogenation to methanol. *Applied Surface Science* **2015**, *338*, 146. [[Crossref](#)]
120. Bonura, G.; Cordaro, M.; Spadaro, L.; Cannilla, C.; Arena, F.; Frusteri, F.; Hybrid Cu-ZnO-ZrO₂/H-ZSM5 system for the direct synthesis of DME by CO₂ hydrogenation. *Applied Catalysis B: Environmental* **2013**, *140–141*, 16. [[Crossref](#)]
121. Lam, E.; Corral-Pérez, J. J.; Larmier, K.; Noh, G.; Wolf, P.; Comas-Vives, A.; Urakawa, A.; Copéret, C.; CO₂ Hydrogenation on Cu/Al₂O₃: Role of the Metal/Support Interface in Driving Activity and Selectivity of a Bifunctional Catalyst. *Angewandte Chemie International Edition* **2019**, *58*, 13989. [[Crossref](#)] [[PubMed](#)]
122. Frusteri, F.; Migliori, M.; Cannilla, C.; Frusteri, L.; Catizzone, E.; Aloise, A.; Giordano, G.; Bonura, G.; Direct CO₂ -to-DME hydrogenation reaction: New evidences of a superior behaviour of FER-based hybrid systems to obtain high DME yield. *Journal of CO₂ Utilization* **2017**, *18*, 353. [[Crossref](#)]
123. Li, W.; Wang, K.; Zhan, G.; Huang, J.; Li, Q.; Hydrogenation of CO₂ to Dimethyl Ether over Tandem Catalysts Based on Biotemplated Hierarchical ZSM-5 and Pd/ZnO. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* **2020**, *8*, 14058. [[Crossref](#)]
124. Bahruji, H.; Armstrong, R. D.; Ruiz Esquius, J.; Jones, W.; Bowker, M.; Hutchings, G. J.; Hydrogenation of CO₂ to Dimethyl Ether over Brønsted Acidic PdZn Catalysts. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2018**, *57*, 6821. [[Crossref](#)]
125. Cui, X.; Yan, W.; Yang, H.; Shi, Y.; Xue, Y.; Zhang, H.; Niu, Y.; Fan, W.; Deng, T.; Preserving the Active Cu–ZnO Interface for Selective Hydrogenation of CO₂ to Dimethyl Ether and Methanol. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* **2021**, *9*, 2661. [[Crossref](#)]
126. Carvalho, D. F.; Almeida, G. C.; Monteiro, R. S.; Mota, C. J. A.; Hydrogenation of CO₂ to Methanol and Dimethyl Ether over a Bifunctional Cu-ZnO Catalyst Impregnated on Modified γ -Alumina. *Energy & Fuels* **2020**, *34*, 7269. [[Crossref](#)]
127. Zha, F.; Ding, J.; Chang, Y.; Ding, J.; Wang, J.; Ma, J.; Cu–Zn–Al Oxide Cores Packed by Metal-Doped Amorphous Silica–Alumina Membrane for Catalyzing the Hydrogenation of Carbon Dioxide to Dimethyl Ether. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2012**, *51*, 345. [[Crossref](#)]
128. Sun, J.; Yang, G.; Yoneyama, Y.; Tsubaki, N.; Catalysis Chemistry of Dimethyl Ether Synthesis. *ACS Catalysis* **2014**, *4*, 3346. [[Crossref](#)]
129. Liang, J.; Liang, Z.; Zou, R.; Zhao, Y.; Heterogeneous Catalysis in Zeolites, Mesoporous Silica, and Metal–Organic Frameworks. *Advanced Materials* **2017**, *29*, 1. [[Crossref](#)] [[PubMed](#)]
130. Liu, D.; Li, G.; Liu, J.; Wei, Y.; Guo, H.; Mesoporous Titanium-Silicalite Zeolite Containing Organic Templates as a Bifunctional Catalyst for Cycloaddition of CO₂ and Epoxides. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2018**, *10*, 22119. [[Crossref](#)]
131. Lin, Y. F.; Huang, K. W.; Ko, B. T.; Lin, K. Y. A.; Bifunctional ZIF-78 heterogeneous catalyst with dual Lewis acidic and basic sites for carbon dioxide fixation via cyclic carbonate synthesis. *Journal of CO₂ Utilization* **2017**, *22*, 178. [[Crossref](#)]
132. Dai, W.-L.; Yin, S.-F.; Guo, R.; Luo, S.-L.; Du, X.; Au, C.-T.; Synthesis of Propylene Carbonate from Carbon Dioxide and Propylene Oxide Using Zn-Mg-Al Composite Oxide as High-efficiency Catalyst. *Catalysis Letters* **2010**, *136*, 35. [[Crossref](#)]

133. Liu, D.; Kang, S.; Xu, Y.; Duan, P.; Chen, S.; Core-shell catalyst with synergistic hydroxyl and nitrogen active sites for CO₂ cycloaddition. *Journal of Environmental Chemical Engineering* **2021**, *9*, 106452. [Crossref]
134. Guha, N.; Gupta, A. K.; Chatterjee, S.; Krishnan, S.; Singh, M. K.; Rai, D. K.; Environmentally benign melamine functionalized silica-coated iron oxide for selective CO₂ capture and fixation into cyclic carbonate. *Journal of CO₂ Utilization* **2021**, *49*, 101575. [Crossref]
135. Yao, J.; Sheng, M.; Bai, S.; Su, H.; Shang, H.; Deng, H.; Sun, J.; Ionic Liquids Grafted Mesoporous Silica for Chemical Fixation of CO₂ to Cyclic Carbonate: Morphology Effect. *Catalysis Letters* **2021**, *152*, 781. [Crossref]
136. Duan, R.; Hu, C.; Zhou, Y.; Huang, Y.; Sun, Z.; Zhang, H.; Pang, X.; Propylene oxide cycloaddition with carbon dioxide and homopolymerization: Application of commercial beta zeolites. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2021**, *60*, 1210. [Crossref]
137. Liu, W.; Xu, T.; Li, C.; Bai, J.; Facile adjusting the concentration of siliceous seed to obtain ZSM-5 for cycloaddition reaction of styrene oxide and CO₂. *Inorganic and Nano-Metal Chemistry* **2020**, *50*, 1087. [Crossref]
138. Zhang, S.; Jang, M.-S.; Lee, J.; Puthiaraj, P.; Ahn, W. S.; Zeolite-Like Metal Organic Framework (ZMOF) with a rho Topology for a CO₂ Cycloaddition to Epoxides. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* **2020**, *8*, 7078. [Crossref]
139. Liu, D.; Fu, J.; Zhou, K.; Kang, S.; Cai, Z.; Xu, Y.; Duan, P.; Conversion of CO₂ into cyclic carbonate catalyzed by an N-doped mesoporous carbon catalyst. *Reaction Chemistry & Engineering* **2021**, *6*, 1911. [Crossref]
140. Gu, Y.; Ping, R.; Liu, F.; Zhang, G.; Liu, M.; Sun, J.; Novel Carbon Nitride/Metal Oxide Nanocomposites as Efficient and Robust Catalysts for Coupling of CO₂ and Epoxides. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2021**, *60*, 5723. [Crossref]
141. Patel, P.; Parmar, B.; Pillai, R. S.; Ansari, A.; Khan, N. ul H.; Suresh, E.; CO₂ fixation by cycloaddition of mono/disubstituted epoxides using acyl amide decorated Co(II) MOF as a synergistic heterogeneous catalyst. *Applied Catalysis A: General* **2020**, *590*, 117375. [Crossref]
142. Kim, J.; Kim, S. N.; Jang, H. G.; Seo, G.; Ahn, W. S.; CO₂ cycloaddition of styrene oxide over MOF catalysts. *Applied Catalysis A: General* **2013**, *453*, 175. [Crossref]
143. Noh, J.; Kim, Y.; Park, H.; Lee, J.; Yoon, M.; Park, M. H.; Kim, Y.; Kim, M.; Functional group effects on a metal-organic framework catalyst for CO₂ cycloaddition. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* **2018**, *64*, 478. [Crossref]
144. Ye, J.; Liu, C. J.; Mei, D.; Ge, Q.; Methanol synthesis from CO₂ hydrogenation over a Pd₄/In₂O₃ model catalyst: A combined DFT and kinetic study. *Journal of Catalysis* **2014**, *317*, 44. [Crossref]
145. Frusteri, F.; Migliori, M.; Cannilla, C.; Frusteri, L.; Catizzone, E.; Aloise, A.; Giordano, G.; Bonura, G.; Direct CO₂-to-DME hydrogenation reaction: New evidences of a superior behaviour of FER-based hybrid systems to obtain high DME yield. *Journal of CO₂ Utilization* **2017**, *18*, 353. [Crossref]
146. Dath, J.-P.; Gilson, J.-P.; Valtchev, V.; Nesterenko, N.; Goupil, J.-M.; Haw, K.-G.; Minoux, D.; El Siblani, H.; Rigaud, B.; Akouche, M.; Supported Embryonic Zeolites and their Use to Process Bulky Molecules. *ACS Catalysis* **2018**, *8*, 8199. [Crossref]
147. Haw, K. G.; Goupil, J. M.; Gilson, J. P.; Nesterenko, N.; Minoux, D.; Dath, J. P.; Valtchev, V.; Embryonic ZSM-5 zeolites: Zeolitic materials with superior catalytic activity in 1,3,5-triisopropylbenzene dealkylation. *New Journal of Chemistry* **2016**, *40*, 4307. [Crossref]
148. Patial, J.; Dar, B. A.; Sharma, P.; Kumar, K. A.; Sharma, P. R.; Ray, S. K.; Mukharjee, D.; Singh, B.; Pore-engineered silica-alumina: texture, acidity, and activity for conversion of longifolene to isolongifolene. *Monatshefte für Chemie - Chemical Monthly* **2012**, *143*, 747. [Crossref]
149. Inagaki, S.; Thomas, K.; Ruaux, V.; Clet, G.; Wakihara, T.; Shinoda, S.; Okamura, S.; Kubota, Y.; Valtchev, V.; Crystal Growth Kinetics as a Tool for Controlling the Catalytic Performance of a FAU-Type Basic Catalyst. *ACS Catalysis* **2014**, *4*, 2333. [Crossref]