

MEMÓRIAS DA ACADEMIA DAS CIÊNCIAS DE LISBOA

CLASSE DE CIÊNCIAS

A economia circular do carbono na Indústria Química

José Luís Figueiredo



**ACADEMIA DAS CIÊNCIAS
DE LISBOA**

LISBOA • 2024

Título: A economia circular do carbono na Indústria Química

Edição: Academia das Ciências de Lisboa

Data de edição: 2024

DOI: <https://doi.org/10.58164/95q5-9g67>

A economia circular do carbono na Indústria Química

JOSÉ LUÍS FIGUEIREDO

INTRODUÇÃO

A concentração de dióxido de carbono na atmosfera tem vindo a aumentar continuamente desde a revolução industrial (de 280 ppm em 1780 para 420 ppm, em 2022), contribuindo para o aquecimento global do planeta e provocando significativas alterações climáticas. A queima de combustíveis fósseis é responsável pela maioria das emissões antropogénicas de CO₂, totalizando cerca de 36 Gt/ano. Uma grande parte é retida pelos solos, plantas e oceanos, mas mais de 40% vai-se acumulando na atmosfera, aumentando a concentração de CO₂ ao ritmo de 2 ppm/ano¹. Para cumprir as metas do Acordo de Paris, de 2015, a transição energética deve assentar em quatro pilares: a electricidade renovável, os biocombustíveis, o hidrogénio e a captura, utilização e armazenamento do dióxido de carbono (CCUS)².

A Indústria Química é um dos sectores da economia em que a descarbonização é considerada mais difícil, sobretudo no caso da Petroquímica, uma vez que o carbono faz parte dos seus produtos. Neste caso, pode-se substituir o carbono fóssil por carbono renovável (a partir da biomassa) e por carbono reciclado (nomeadamente reciclando os plásticos), e ainda usar o dióxido de carbono como matéria-prima. A utilização de CO₂ como fonte de carbono para a síntese de produtos químicos tem já uma longa história que remonta à década de 1970^{3,4}, mas o tópico ganhou agora novo fôlego, ao tornar-se uma das tecnologias mais relevantes para alcançar a neutralidade carbónica.

A BIOMASSA COMO MATÉRIA-PRIMA

A Indústria Química está estruturada de forma hierárquica. No caso da indústria química orgânica tradicional, parte-se de um reduzido número de matérias-primas (carvão, petróleo e gás natural) para se obter uma dezena de “produtos químicos de base” (olefinas leves, aromáticos, gás de síntese e derivados), a partir dos quais se produzem algumas centenas de intermediários (ácido acético, cloreto de vinilo, formaldeído, etilenoglicol, ácido tereftálico, caprolactama, acrilonitrilo são alguns exemplos) que depois dão origem a dezenas de milhares de produtos químicos diferentes.

Esta estrutura hierárquica mantém-se no caso de se substituírem as matérias-primas de origem fóssil pela biomassa, mas os produtos químicos de base (PQB) obtidos são de natureza diferente, pois contêm oxigénio, para além de carbono e hidrogénio. Em consequência, os processos químicos da “biorefinaria” têm de atender a esta diferença fundamental. A biomassa lenhocelulósica é constituída maioritariamente por três polímeros distintos: celulose (cerca de 40-45%), hemiceluloses (cerca de 25-35%), e lenhina (cerca de 20-30%). A celulose é um polímero linear da glucose, com elevado grau de polimerização; as hemiceluloses são polímeros ramificados de cadeia mais curta, em que os monómeros são diversos açúcares (C6 e C5); a lenhina é um polímero tridimensional de unidades fenilpropanol (álcoois coniferílico, sinapílico e p-cumarílico). Note-se ainda que a designação “biomassa” inclui não só a biomassa lenhocelulósica, mas também os óleos vegetais, as gorduras animais e as microalgas.

Em 2004, um Relatório norte-americano identificou um conjunto de 12 produtos químicos de base (*platform chemicals*), obtidos por via química ou biológica a partir da biomassa, com potencial para serem usados na síntese de uma grande variedade de produtos químicos⁵. Na Tabela 1 indicam-se alguns desses PQB obtidos por via química. Com exceção do glicerol, todos os restantes são derivados dos açúcares (hexoses, C6, ou pentoses, C5), que podem ser obtidos por hidrólise da biomassa lenhocelulósica.

Tabela 1 – Alguns produtos químicos de base (*platform chemicals*) que podem ser obtidos por via química a partir da biomassa. Fonte: referência [5].

Produto químico de base (<i>platform chemical</i>)	Processo de obtenção
Ácido 2,5-furanodicarboxílico (FDCA)	Desidratação oxidativa de açúcares C6
Ácido levulínico (LA)	Desidratação de açúcares C6
Glicerol	Transesterificação de óleos vegetais
Poliálcoois (sorbitol, xilitol, arabinitol)	Hidrogenação dos açúcares C6 e C5

O ácido levulínico é facilmente obtido a partir dos açúcares, e o glicerol está actualmente disponível em grandes quantidades, pois é um sub-produto da produção de biodiesel por transesterificação de óleos vegetais. Estes são dois dos PQB mais versáteis da biorefinaria. O FDCA é um composto muito interessante, pois pode ser usado como monómero para a produção de poliésteres a partir da biomassa, em alternativa ao polietilenotereftalato (PET) de origem petroquímica. O polietilenofuranoato (PEF), resultante da polimerização do FDCA com etilenoglicol, tem propriedades iguais ou superiores às do PET para aplicação na embalagem de produtos alimentares e bebidas, e tem sido objecto de intensa investigação^{6,7}. O FDCA pode ser obtido por oxidação do hidroximetilfurfural (HMF), composto que é facilmente derivado da frutose por desidratação. Teremos então as seguintes etapas reaccionais, a partir da biomassa: 1) hidrólise da celulose, obtendo-se glucose; 2) isomerização da glucose a frutose; 3) desidratação da frutose a HMF; 4) oxidação do HMF a FDCA. Na Figura 1 representam-se esquematicamente estas etapas, assim como as reacções secundárias possíveis.

Em vez de conduzir estas reacções sequencialmente, com os catalisadores adequados a cada uma em reactores distintos, a tendência actual consiste em desenvolver processos de conversão em cascata, num único reactor, com catalisadores multifuncionais. Esta metodologia “*one-pot*” foi já demonstrada com sucesso no nosso laboratório para a conversão da celulose a sorbitol⁹ ou etilenoglicol¹⁰, da glucose a HMF⁸, e da celobiose a ácido glucónico¹¹, e está a ser desenvolvida para a conversão de resíduos das refinarias de açúcar (melaço de cana sacarina) a FDCA.

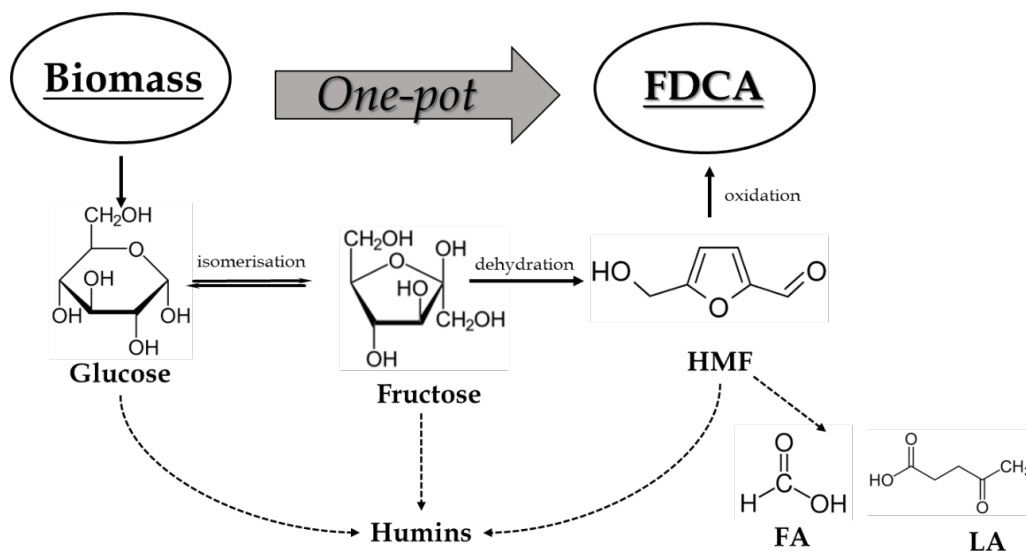


Figura 1 – Etapas reacionais na conversão de biomassa a FDCA, e processo directo (“one-pot”). Indicam-se a tracejado as eventuais reacções secundárias: condensação dos hidratos de carbono e HMF originando compostos insolúveis (humins); e re-hidratação do HMF, conduzindo à formação de ácido levulínico (LA) e ácido fórmico (FA). Adaptada da referência⁸.

A lenhina é a maior fonte renovável de monómeros aromáticos, pelo que o seu aproveitamento tem grande potencial económico. O fraccionamento da biomassa permite separar a lenhina dos hidratos de carbono, a que se segue um processo de despolimerização envolvendo catalisadores, solventes, agentes oxidantes ou redutores, ou ácidos e bases¹². A valorização catalítica da lenhina tem sido objecto de intensa investigação, tendo em vista a produção sustentável de compostos aromáticos^{13,14,15}.

A RECICLAGEM DOS PLÁSTICOS

Na Europa, recolhem-se anualmente 30 milhões de toneladas de resíduos de plástico, mas grande parte destes resíduos (cerca de 65%) tem como destino a incineração ou o aterro, o que representa um desperdício de matérias-primas valiosas. Além da reciclagem mecânica tradicional, têm vindo a ser desenvolvidos novos métodos de reciclagem química, nomeadamente a despolimerização e a conversão termoquímica. No primeiro caso, o plástico é convertido em monómeros, que podem ser usados para produzir novos polímeros; no segundo caso, o plástico é convertido (por pirólise ou gasificação) num

óleo ou gás que pode ser usado como matéria-prima para obter produtos químicos¹⁶. O método de reciclagem mais adequado depende sobretudo da natureza do polímero e deve ser escolhido tomando em consideração a maior ou menor facilidade da sua despolimerização e o incentivo económico daí resultante. Verifica-se que os polímeros de condensação são mais fáceis de despolimerizar do que os polímeros de adição, e a sua síntese implica também um maior consumo de recursos (portanto, haverá um maior incentivo para a recuperação dos seus monómeros). Em consequência, os polímeros de condensação (poliamidas, poliésteres) devem ser despolimerizados para se obterem os monómeros, enquanto os polímeros de adição (poliolefinas, PVC) devem ser reciclados termoquimicamente para obter matéria-prima¹⁷. O desenvolvimento de catalisadores para a despolimerização de plásticos é um tópico de grande actualidade^{18,19}.

CAPTURA, UTILIZAÇÃO E ARMAZENAMENTO DO DIÓXIDO DE CARBONO

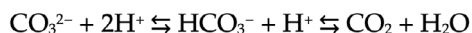
O dióxido de carbono pode ser capturado junto de fontes emissoras localizadas, como as centrais térmicas e grandes unidades industriais (cimento, refinarias, indústria química, siderurgia), aproveitando correntes com concentrações elevadas (tipicamente 12-15% nos gases de combustão de uma central térmica), ou directamente a partir da atmosfera (*direct air capture*, DAC). Neste último caso há um dispêndio de energia muito maior, uma vez que é necessário fazer passar grandes quantidades de ar através dos módulos de captura, por meio de ventiladores (recorde-se que a concentração de CO₂ na atmosfera é apenas 0,04%).

As principais tecnologias disponíveis para remover o CO₂ a partir das correntes gasosas são a absorção numa solução aquosa de um composto alcalino (etanolamina; carbonato de potássio; amoníaco), ou a adsorção em materiais porosos. Em qualquer dos casos, quando se atinge a saturação é necessário regenerar a solução absorvente ou o sólido adsorvente, o que implica um consumo adicional de energia²⁰.

A tecnologia DAC pode vir a ser uma opção importante para atingir a neutralidade carbónica, sobretudo se for possível diminuir os seus custos energéticos²¹. A *Climevents* (na Suíça) foi a empresa pioneira neste sector, tendo inaugurado a sua primeira unidade comercial (com uma capacidade anual de 900 toneladas de CO₂), em 2017. Uma unidade de maior dimensão ("Orca", 4000 t/ano) entrou

em operação na Islândia em 2021, sendo o dióxido de carbono injectado no subsolo onde é convertido em carbonatos e armazenado de forma permanente. Esta instalação utiliza energia renovável (geotérmica). Há ainda duas outras empresas a desenvolver a tecnologia DAC: *Carbon Engineering*, no Canadá, e *Global Thermostat*, nos Estados Unidos.

Por outro lado, os oceanos constituem o maior reservatório natural de CO_2 antropogénico; a sua concentração média na superfície é de cerca de 90 mg/L, duas ordens de grandeza acima da concentração na atmosfera (420 ppm $\approx$ 0,7 mg/L). Para os valores de pH da água do mar (8,1 – 8,3), o dióxido de carbono encontra-se sobretudo na forma de ião bicarbonato (mais de 85%), estando o restante na forma de carbonato e gás dissolvido, de acordo com os equilíbrios:



Estes equilíbrios deslocam-se para a direita por diminuição do pH; assim, para $\text{pH} < 6$, a maioria do carbono estará na forma de CO_2 dissolvido, podendo ser extraído da água do mar.

O primeiro estudo a analisar a viabilidade de produzir combustíveis a partir do dióxido de carbono dissolvido no oceano é datado de 2010, embora nessa altura ainda não existisse tecnologia desenvolvida para tal²². A primeira proposta surgiu dois anos mais tarde, e baseia-se num processo de electrodialise da água do mar com utilização de membranas bipolares, que permitem separar os iões H^+ e OH^- , obtendo-se uma corrente ácida (da qual se pode extrair o CO_2) e uma corrente alcalina²³. Uma proposta mais interessante baseia-se na electrodesionização contínua da água do mar, usando um módulo de permuta catiónica, com produção simultânea de CO_2 e H_2 ²⁴. Muito recentemente, foi noticiada a constituição da empresa *Captura Corporation*, uma *spin-off* da *Caltech*, com o objectivo de implementar a captura de CO_2 *off-shore*, usando a tecnologia de electrodialise²⁵.

A extracção de CO_2 dissolvido no oceano tem uma vantagem adicional, uma vez que, por cada molécula de CO_2 removida, há libertação de um ião OH^- que vai promover a captura de CO_2 a partir da atmosfera (processo que vai ocorrendo lentamente, ao longo de meses), de forma a reequilibrar o ciclo natural do carbono²⁵.

As tecnologias CCUS têm como objectivo a remoção do CO_2 da atmosfera e o seu armazenamento de forma permanente no subsolo em formações geológicas, ou a sua utilização como um recurso valioso, nomeadamente como fluido com aplicações tecnológicas (extintores de incêndio; solvente para extracção supercrítica; refrigerante; bebidas gaseificadas; recuperação terciária de petróleo) ou como matéria-prima para a indústria química. Esta última aplicação será desenvolvida na secção seguinte.

CONVERSÃO DO DIÓXIDO DE CARBONO EM PRODUTOS QUÍMICOS E COMBUSTÍVEIS

O dióxido de carbono já é usado como matéria-prima na indústria desde o século XX, sobretudo na síntese da ureia (reacção com o amoníaco), mas também como aditivo na síntese do metanol e, em menor escala, para produzir carbonatos e pigmentos inorgânicos. Estas aplicações consomem cerca de 220 Mt/ano. Contudo, há uma vasta gama de novos processos que permitem reciclar o carbono, ao mesmo tempo que se mitigam ou eliminam os efeitos ambientalmente nocivos do CO_2 , como a produção de combustíveis sintéticos e de produtos químicos de elevado valor acrescentado²⁶.

As reacções de conversão de CO_2 podem classificar-se em três grupos, de acordo com o grau de redução necessário e a substituição das ligações C-O por ligações C-H, C-C, C-N, ou outras, como se indica na Tabela 2²⁷.

Tabela 2 – Classificação das reacções de conversão do dióxido de carbono em produtos químicos, de acordo com o estado de oxidação do átomo de carbono. Fonte: referência ^[27].

Tipo de transformação	Estado de oxidação do carbono	Produtos químicos e combustíveis
Incorporação	+4	Carbonatos cíclicos; policarbonatos
Síntese de compostos funcionalizados	intermédio	C1 (Ac. fórmico, formaldeído, metanol) C2+ (álcoois, ácidos, aldeídos)
Redução completa	-4	Metano; hidrocarbonetos >C1

Num dos extremos incluem-se os processos em que toda a molécula de CO_2 é incorporada sem que o estado de oxidação do átomo de carbono se altere, permanecendo igual a +4. No outro extremo, temos a redução completa da molécula de CO_2 , obtendo-se hidrocarbonetos saturados após remoção dos dois átomos de oxigénio. São exemplos a reacção de Sabatier (metanação), e o processo

Fischer-Tropsch. No grupo intermédio incluem-se os processos de síntese de moléculas funcionalizadas, em que há simultaneamente uma redução parcial do carbono e a formação de novas ligações.

Os processos de conversão do dióxido de carbono com “hidrogénio verde” (obtido por electrólise da água com electricidade de origem renovável) designam-se genericamente por “*power-to-X*”; são exemplos: “*power-to-gas*” (produção de metano), “*power-to-liquids*” (produção de hidrocarbonetos líquidos) e “*power-to-chemicals*” (síntese de produtos químicos), como se indica na Tabela 3.

O processo “*power-to-gas*” envolve a conversão de energia solar em electricidade (eficiência=20%), a produção de hidrogénio por electrólise da água (eficiência=90%), e a metanação do dióxido de carbono (eficiência=70%). Daqui resulta uma eficiência global do processo de 12,6%, que já é melhor do que as plantas conseguem fazer (1,8-2,2%), ou mesmo as microalgas (6-10%)²⁶.

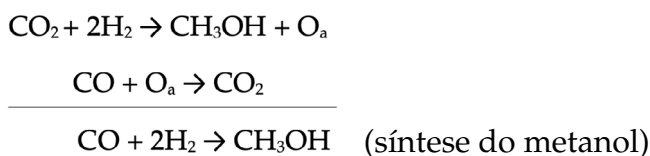
Tabela 3 – Produção de combustíveis e compostos químicos a partir de dióxido de carbono e hidrogénio verde: Processos “Power-to-X”. Fontes: referências ^{26,27,29}

Designação	Produtos obtidos e processos envolvidos
<i>Power-to-gas</i>	Metano: reacção de Sabatier (metanação de CO ₂)
<i>Power-to-liquids</i>	Hidrocarbonetos líquidos: reacção de “ <i>shift</i> ” inversa (RWGS), seguida da síntese de Fischer-Tropsch
<i>Power-to-chemicals</i>	Síntese de produtos químicos por hidrogenação catalítica ou por redução electrocatalítica

Tradicionalmente, a produção de combustíveis sintéticos baseia-se no gás de síntese (CO+H₂), que pode ser obtido a partir das matérias-primas fósseis (carvão, petróleo ou gás natural) por reacção com vapor de água e/ou oxigénio: processos de *steam-reforming*, oxidação parcial e gasificação. A partir do gás de síntese pode obter-se metanol (síntese de metanol), ou hidrocarbonetos líquidos (síntese de Fischer-Tropsch).

A utilização do dióxido de carbono nestes processos, em vez do monóxido, é possível, mas requer algumas alterações. Na síntese do metanol, usa-se actualmente um catalisador de cobre metálico e óxido de zinco suportado em alumina (processo “de baixa pressão” a 50-100 bar e 220-300 °C, introduzido pela ICI em 1966, em substituição do processo original desenvolvido pela BASF na década de 1920). O catalisador de Cu-ZnO/Al₂O₃ funciona igualmente com a mistura CO₂+H₂;

com efeito, no processo de síntese convencional, já é usual adicionar algum CO_2 (2 a 8%) ao gás de síntese, para ajustar a estequiometria e para melhorar a cinética da reacção²¹⁰, pois na realidade o metanol é originado a partir do CO_2 (através da formação de um formato intermediário adsorvido no catalisador) de acordo com o seguinte mecanismo, em que O_a é um átomo de oxigénio adsorvido³⁰:



Contudo, a hidrogenação do dióxido de carbono produz não só metanol, mas também água:



Pode também formar-se água pela reacção de “*shift*” inversa (“*reverse water gas shift*”, RWGS):



Embora o catalisador convencional funcione bem para a hidrogenação de CO_2 , a formação de água pode afectar a sua estabilidade, pelo que é necessário desenvolver novos catalisadores, mais tolerantes à presença de água²⁹.

O metanol é um composto muito versátil, pois pode ser usado como vector energético e como combustível (directamente, ou em pilhas de combustível), ou como PQB para a produção de uma grande variedade de compostos orgânicos: formaldeído, ácido acético, éteres (MTBE, TAME, DME), metilaminas, cloreto de metilo, metilmetacrilato, dimetiltereftalato, olefinas (processo MTO) e aromáticos (processo MTA). Pode ainda ser convertido em gasolina (processo MTG)²⁷. Os processos MTG, MTO e MTA baseiam-se na utilização do zeólito ZSM-5 desenvolvido na década de 1970 pela Mobil³¹. Esta versatilidade do metanol levou George Olah a propor a “economia do metanol” como alternativa à “economia do hidrogénio”³², uma vez que o metanol tem evidentes vantagens como vector energético: é um líquido à temperatura ambiente, o que facilita o seu transporte e armazenamento, e a sua densidade energética (15,6 MJ/L), embora seja apenas

cerca de metade da dos combustíveis tradicionais (38,6 MJ/L para o diesel, 34,2 MJ/L para a gasolina) é muito maior do que a do hidrogénio (8,6 MJ/L no estado líquido, em condições criogénicas)²⁹.

O processo “*power-to-liquids*” está já a ser implementado a nível industrial com base na tecnologia existente, o que implica converter inicialmente o CO₂ a CO (por meio da reacção RWGS), a que se segue o processo Fischer-Tropsch convencional. Obviamente, esta não é uma solução ideal, uma vez que a reacção RWGS consome hidrogénio valioso para produzir água. O desenvolvimento de novos catalisadores bifuncionais, capazes de produzir CO, e de o hidrogenar em seguida, tem sido objecto de intensa investigação^{33,34,35}.

No que se refere à síntese de produtos para a indústria química (“*power-to-chemicals*”), além dos compostos C1 (metanol, ácido fórmico, formaldeído) e seus derivados, os maiores esforços de investigação estão focados na síntese de compostos oxigenados C2+ (ácidos, álcoois, aldeídos, éteres)^{27, 28,36}, e ainda de olefinas leves (C2-C4), α -olefinas de cadeia linear (C4-C17), e hidrocarbonetos aromáticos (C6-C8)³⁵.

A redução electroquímica é uma tecnologia alternativa aos processos de hidrogenação, que permite converter directamente o dióxido de carbono em espécies mais reduzidas (CO, ácido fórmico, metanol, álcoois e hidrocarbonetos C2+)³⁷. Graças ao desenvolvimento de catalisadores nanoestruturados com elevado desempenho, algumas destas tecnologias podem estar já próximas da implementação à escala industrial³⁸. Uma outra possibilidade é a “fotossíntese artificial”, baseada na conversão da energia solar em produtos químicos, em que a água é a fonte de prótons e electrões, e em que se conjugam as reacções de redução do dióxido de carbono e de oxidação da água, em presença de catalisadores adequados. Estes processos estão ainda em fase de investigação, mas o seu contributo potencial para a descarbonização da indústria química é enorme³⁹.

SUMÁRIO E PERSPECTIVAS

A Indústria Química começou já a adaptar-se aos novos desafios da sustentabilidade, que implicam a substituição do petróleo, carvão e gás natural por matérias-primas renováveis. O conceito de “biorefinaria” foi introduzido sobretudo tendo em vista a produção de combustíveis sintéticos a partir da biomassa, mas pode igualmente ser explorado como fonte de “moléculas-plataforma” para

substituir os produtos químicos de base tradicionalmente derivados das matérias-primas de origem fóssil. Há aqui uma grande oportunidade para desenvolver novos processos de síntese, já que estas moléculas-plataforma contêm oxigénio (além de carbono e hidrogénio), o que exige vias de transformação diferentes. A tendência actual tem-se focado sobretudo nos processos “*one-pot*”, em alternativa aos processos baseados em etapas sequenciais conduzidas em reactores distintos. Esta abordagem exige necessariamente o desenvolvimento de catalisadores multifuncionais capazes de promover as diferentes reacções pretendidas e de minimizar a formação de produtos secundários, ao mesmo tempo que simplifica os processos, diminuindo a sua pegada carbónica e a produção de resíduos. Apesar dos vários exemplos de sucesso que têm sido reportados, há ainda alguns tópicos que exigem maior esforço de investigação, sobretudo no que se refere ao aproveitamento da lenhina, uma fracção importante da biomassa que pode ser usada para produzir monómeros aromáticos, mas que tradicionalmente é apenas usada como combustível.

A reciclagem dos plásticos é uma necessidade, não só para diminuir a contaminação ambiental que os resíduos de plástico originam, e as emissões de dióxido de carbono resultantes da sua incineração, mas também porque o plástico que não é reciclado representa um desperdício de recursos valiosos. Além da reciclagem mecânica convencional foram, entretanto, desenvolvidos novos métodos de “reciclagem química”, incluindo a conversão termoquímica e a despolimerização. Este último processo é particularmente vantajoso no caso dos poliésteres e das poliamidas. Tal como na despolimerização da lenhina, também aqui será necessário desenvolver novos processos catalíticos para promover o fracionamento dos polímeros e a formação dos monómeros pretendidos.

Mas o conceito de “economia circular” aplicado ao carbono usado pela Indústria Química implica necessariamente a utilização do dióxido de carbono como matéria-prima. A natureza ensina-nos que o CO₂ é carbono renovável, e como tal deve ser capturado junto de fontes localizadas, directamente a partir da atmosfera, ou extraído dos oceanos, e convertido em combustíveis e produtos químicos. Usando as tecnologias já existentes (originalmente desenvolvidas para a conversão do gás de síntese), já é possível obter metanol e hidrocarbonetos líquidos a partir do CO₂, recorrendo ao hidrogénio produzido por electrólise da água com electricidade de origem renovável (“hidrogénio verde”); mas estes processos

podem ainda ser optimizados, para o que é necessário desenvolver novos catalisadores. A produção de metano (pela reacção de Sabatier) também já é realizada com uma eficiência energética bastante razoável, usando energia solar. Por outro lado, a síntese de produtos químicos, nomeadamente de compostos C₂+, por hidrogenação catalítica ou por redução electrocatalítica do dióxido de carbono é uma área que tem sido objecto de intensa actividade de investigação. Entretanto, os processos fotocatalíticos e fotoelectrocatalíticos de conversão de CO₂, que se encontram ainda numa fase menos avançada de desenvolvimento, oferecem a possibilidade de eventualmente se conseguir alcançar o objectivo último da “fotossíntese artificial”, imitando a natureza.

Em todos estes processos, a catálise emerge como uma tecnologia-chave para a conversão eficiente do CO₂, promovendo a transição da Indústria Química para uma economia circular do carbono, diminuindo o consumo de recursos e a produção de resíduos, e minimizando os impactos ambientais da sua actividade.

Financiamento: fundos nacionais através da FCT/MCTES (PIDDAC): LA/P/0045/2020 (ALiCE), UIDB/50020/2020 e UIDP/50020/2020 (LSRE-LCM).

COMUNICAÇÃO APRESENTADA À CLASSE DE CIÊNCIAS
NA SESSÃO DE 2 DE JUNHO DE 2022

COMUNICAÇÃO RECEBIDA A 16 DE JUNHO DE 2022

Bibliografia

1. Eberhardt, W., *Designing the Energy System of the Future*. Cap. 1, pp. 1-34. Elsevier, 2021.
2. IEA, *Special report on carbon capture utilisation and storage – CCUS in clean energy transitions. Energy technology perspectives 2020*, International Energy Agency, 2020.
3. Aresta, M., Forti, G. (eds.), Carbon dioxide as a source of carbon: Biochemical and chemical uses. *Proc. of NATO ASI, Pugnuchiuso (Italy)*, 1986. Reidel, 1987. ISBN 90-277-2544-6.
4. Aresta, M., My journey in the CO₂-chemistry wonderland. *Coordination Chemistry Reviews*, 334, 150-183 (2017).
5. Werpy, T., Petersen, G. (eds.), *Top value-added chemicals from biomass: Volume 1—Results of screening for potential candidates from sugars and synthesis gas. Produced for the U.S. Department of Energy (DoE) by the National Renewable Energy Laboratory (NREL), Golden, CO, USA*, 2004.

* A presente comunicação não segue a grafia do Acordo Ortográfico da Língua Portuguesa.

6. Motagamwala, A. H., Won, W., Sener, C., Alonso, D.M., Maravelias, C.T., Dumesic, J.A., Toward biomass-derived renewable plastics: Production of 2,5-furandicarboxylic acid from fructose. *Science Advances*, 4, aap9722 (2018).
7. Schade, O.R., Dannecker, P.-K., Kalz, K.F., Steinbach, D., Meier, M.A.R., Grunwaldt, J.D., Direct catalytic route to biomass-derived 2,5-furandicarboxylic acid and its use as monomer in a multicomponent polymerization. *ACS Omega*, 4, 16972-16979 (2019).
8. Eblagon, K. M., Malaika, A., Ptaszynska, K., Pereira, M.F.R., Figueiredo, J.L., Impact of thermal treatment of Nb₂O₅ on its performance in glucose dehydration to 5-hydroxymethylfurfural in water. *Nanomaterials*, 10, 1685 (2020).
9. Ribeiro, L.S., Delgado, J.J., Órfão, J.J.M., Pereira, M.F.R., Carbon supported Ru-Ni bimetallic catalysts for the enhanced one-pot conversion of cellulose to sorbitol. *Applied Catalysis B: Environmental*, 217, 265-274 (2017).
10. Ribeiro, L.S., Órfão, J.J.M., Pereira, M.F.R., Insights into the effect of the catalytic functions on selective production of ethylene glycol from lignocellulosic biomass over carbon supported ruthenium and tungsten catalysts. *Bioresource Technology*, 263, 402-409 (2018).
11. Eblagon, K. M., Pereira, M.F.R., Figueiredo, J.L., One- pot oxidation of cellobiose to gluconic acid. Unprecedented high selectivity on bifunctional gold catalysts over mesoporous carbon by integrated texture and surface chemistry optimization. *Applied Catalysis B: Environmental*, 184, 381-396 (2016).
12. Schutyser, W., Renders, T., Van den Bosch, S., Koelewijn, S.-F., Beckham, G. T., Sels, B. F., Chemicals from lignin: An interplay of lignocellulose fractionation, depolymerisation, and upgrading. *Chem. Soc. Rev.*, 47, 852-908 (2018).
13. Sun, Z., Fridrich, B., de Santi, A., Elangovan, S., Barta, K., Bright side of lignin depolymerization: Toward new platform chemicals. *Chemical Reviews*, 118, 614-678 (2018).
14. Liu, X., Bouxin, F.P., Fan, J., Budarin, V.L., Hu, C., Clark, J.H., Recent advances in the catalytic depolymerization of lignin towards phenolic chemicals: A review. *ChemSusChem*, 13, 4296-4317 (2020).
15. Zhang, C., Wang, F., Catalytic lignin depolymerization to aromatic chemicals. *Accounts of Chemical Research*, 53, 470-484.
16. CEFIC, Chemical recycling: Making plastics circular. <https://cefic.org/a-solution-provider-for-sustainability/chemical-recycling-making-plastics-circular/>, acessado em 05/06/2022.
17. Lange, J.-P., Towards circular carbo-chemicals – The metamorphosis of petrochemicals. *Energy & Environmental Science*, 14, 4358-4376 (2021).
18. Fernandes, A.C., Reductive depolymerization as an efficient methodology for the conversion of plastic waste into value-added compounds. *Green Chem.*, 23, 7330-7360 (2021).
19. Jiang, J., Shi, K., Zhang, X., Yu, K., Zhang, H., He, J., Ju, Y., Liu, J., From plastic waste to wealth using chemical recycling: A review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 10, 106867 (2022).

20. D'Alessandro, D.M., Smit, B., Long, J.R., Carbon dioxide capture: Prospects for new materials. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 49, 6058-6082 (2010).
21. Ozkan, M., Direct air capture of CO₂: A response to meet the global climate targets. *MRS Energy & Sustainability*, 8, 51-56 (2021).
22. Willauer, H.D., Hardy, D.R., Williams, F.W., *The feasibility and current estimated capital costs of producing jet fuel at sea using carbon dioxide and hydrogen*. Naval Research Laboratory, Washington, DC. 2010.
23. Eisaman, M.D., Parajuly, K., Tuganov, A., Eldershaw, C., Chang, N., Littau, K.A., CO₂ extraction from seawater using bipolar membrane electrodialysis. *Energy & Environmental Science*, 5, 7346-7352 (2012).
24. Willauer, H.D., DiMascio, F., Hardy, D.R., Williams, F.W., Feasibility of CO₂ extraction from seawater and simultaneous hydrogen gas generation using a novel and robust electrolytic cation exchange module based on continuous electrodeionization technology. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 53, 12192-12200 (2014).
25. Ozin, G., Offshore oceanic CO₂ capture. *Advanced Science News*, May 5, 2022.
26. Aresta, M., Dibenedetto, A., Carbon recycling through CO₂-conversion for stepping toward a cyclic C economy. A perspective. *Frontiers in Energy Research*, 8, 159 (2020).
27. Klankermayer, J., Wesselbaum, S., Beydoun, K., Leitner, W., Selective catalytic synthesis using the combination of carbon dioxide and hydrogen: Catalytic chess at the interface of energy and chemistry. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 55, 7296-7343 (2016).
28. 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*, 118, 434-504 (2018).
29. Zhong, J., Yang, X., Wu, Z., Liang, B., Huang, Y., Zhang, T., State of the art and perspectives in heterogeneous catalysis of CO₂ hydrogenation to methanol. *Chem. Soc. Rev.*, 49, 1385-1413 (2020).
30. Bowker, M., Methanol synthesis from CO₂ hydrogenation. *ChemCatChem*, 11, 4238-4246 (2019).
31. Li, T., Shoinkhorova, T., Gascon, J., Ruiz-Martínez, J., Aromatics production via methanol-mediated transformation routes, *ACS Catalysis*, 11, 7780-7819 (2021).
32. Olah, G.A., Beyond oil and gas: The methanol economy. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 44, 2636-2639 (2005).
33. Ye, R.-P., Ding, J., Gong, W., Argyle, M.D., Zhong, Q., Wang, Y., Russell, C.K., Xu, Z., Russell, A.G., Li, Q., Fan, M., Yao, Y.-G., CO₂ hydrogenation to high-value products via heterogeneous catalysis. *Nature Communications*, 10, 5698 (2019).
34. Yang, H., Zhang, C., Gao, P., Wang, H., Li, X., Zhong, L., Wei, W., Sun, Y., A review of the catalytic hydrogenation of carbon dioxide into value-added hydrocarbons. *Catal. Sci. Technol.*, 7, 4580-4598 (2017).
35. Guo, L., Sun, J., Ge, Q., Tsubaki, N., Recent advances in direct catalytic hydrogenation of carbon dioxide to valuable C₂+ hydrocarbons. *J. Mater. Chem. A*, 6, 23244-23262 (2018).

36. 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*, 114, 1709-1742 (2014).
37. Overa, S., Ko, B.H., Zhao, Y., Jiao, F., Electrochemical approaches for CO₂ conversion to chemicals: A journey toward practical applications. *Accounts of Chemical Research*, 55, 638-648 (2022).
38. Masel, R.I., Liu, Z., Yang, H., Kaczur, J.J., Carrillo, D., Ren, S., Salvatore, D., Berlinguette, C.P., An industrial perspective on catalysts for low-temperature CO₂ electrolysis. *Nature Nanotechnol.*, 16, 118-128 (2021).
39. Yoshino, S., Takayama, T., Yamaguchi, Y., Iwase, A., Kudo, A., CO₂ reduction using water as an electron donor over heterogeneous photocatalysts aiming at artificial photosynthesis. *Accounts of Chemical Research*, 55, 966-977 (2022).

