

## Uso de UiO-66(Zr) em reação de hidrogenação/hidroformilação de CO<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> e H<sub>2</sub> para produção de 1-propanol

Paola C. Oliveira<sup>1\*</sup>, Leon F. Feitosa<sup>2</sup>, Herich H. L. B. Lima<sup>1</sup>, Marco A. Fraga<sup>2,3</sup>, Dalmo Mandelli<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Universidade Federal do ABC, Centro de Ciências Naturais e Humanas, Av. dos Estados, 5001, Bangu – Santo André – São Paulo, CEP 09280-560

<sup>2</sup>Instituto Nacional de Tecnologia - INT, Laboratório de Catálise, Av. Venezuela, 82, Saúde - Rio de Janeiro, CEP 20081-312

<sup>3</sup>Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Engenharia Química e de Materiais, R. Marquês de São Vicente, 225, Gávea - Rio de Janeiro, CEP 22451-900

### Resumo/Abstract

**RESUMO** – A crescente emissão de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), impulsionada principalmente pela queima de combustíveis fósseis e atividades industriais, é um dos principais fatores responsáveis pelo aquecimento global e pelas mudanças climáticas. Para mitigar os efeitos do excesso de CO<sub>2</sub>, além de reduzir as emissões, estratégias de captura e aproveitamento do gás têm ganhado destaque. Entre essas estratégias, a conversão do CO<sub>2</sub> em produtos de maior valor agregado, como o 1-propanol, surge como uma solução promissora. Essa abordagem não apenas reduz a concentração de CO<sub>2</sub> na atmosfera, mas também gera produtos úteis para diversos setores, agregando valor econômico e incentivando o desenvolvimento de tecnologias sustentáveis. Pensando nisso, o uso de MOFs, em particular a UiO-66, surge como uma excelente alternativa devido a suas propriedades físico-químicas que permitem a obtenção de 1-propanol sem o uso de metais nobres, preservando a estabilidade morfológica, cristalina e química do material em diferentes condições de obtenção.

**Palavras-chave:** CO<sub>2</sub>, 1-propanol, UiO-66(Zr), MOF

**ABSTRACT** – The increasing emission of carbon dioxide (CO<sub>2</sub>), primarily driven by the burning of fossil fuels and industrial activities, is one of the main factors responsible for global warming and climate change. To mitigate the effects of excess CO<sub>2</sub>, in addition to reducing emissions, strategies for capturing and utilizing the gas have gained prominence. Among these strategies, the conversion of CO<sub>2</sub> into higher value-added products, such as 1-propanol, has emerged as a promising solution. This approach not only reduces the concentration of CO<sub>2</sub> in the atmosphere but also generates useful products for various sectors, adding economic value and promoting the development of sustainable technologies. In this context, the use of metal-organic frameworks (MOFs), particularly UiO-66, emerges as an excellent alternative due to its physicochemical properties that enable the production of 1-propanol without the use of noble metals, while preserving the material's morphological, crystalline, and chemical stability under different production conditions.

**Keywords:** CO<sub>2</sub>, 1-propanol, UiO-66(Zr), MOF.

### Introdução

Nas últimas quatro décadas, as emissões de CO<sub>2</sub> advindas de processos industriais, combustão de combustíveis fósseis e desmatamento contribuíram para mais de 70% do total de emissões de gases de efeito estufa, incluindo o CO<sub>2</sub>. Em consequência, foi observado o aumento da concentração atmosférica desse gás fazendo-a chegar a 410 ppm, um ponto máximo histórico em 2019, o que tem influência direta no equilíbrio ecológico da Terra. Dessa forma, é imprescindível desenvolver melhores tecnologias para captura, armazenamento e utilização de CO<sub>2</sub> (6).

Uma das maneiras é desenvolver catalisadores e processos para obtenção de produtos com um ciclo de vida maior, como resinas, corantes e polímeros, que podem ser produzidos pela reação do CO<sub>2</sub> com etileno ou propileno na presença de hidrogênio (7).

Hidrocarbonetos e compostos oxigenados C<sub>2+</sub> têm densidades energéticas e valores econômicos mais altos do que os C<sub>1</sub>. Dessa forma, o desenvolvimento de processos que levem a esses produtos torna-se interessante do ponto de vista econômico e estratégico, o que exige a construção de catalisadores específicos para a produção de C<sub>2+</sub> (8).

Ao longo dos últimos anos catalisadores de Au suportados em SiO<sub>2</sub> e TiO<sub>2</sub> foram utilizados com o objetivo de produzir 1-propanol a partir de CO<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> e H<sub>2</sub>, produzindo até 7 mmol g<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup> do álcool com catalisador de Au/TiO<sub>2</sub>, e sua produção é importante do ponto de vista econômico visto que é utilizado principalmente como solvente em produtos farmacêuticos, desinfetantes, cosméticos e tintas, bem como intermediário na síntese de outros compostos. No entanto, a via reacional já estudada oferece como desvantagem principal a formação majoritária de etano, além do alto custo de síntese de catalisadores dado o uso de metal nobre. Ademais, partículas desses metais

tendem a aglomeração, o que pode inviabilizar o tempo de vida e utilização desses catalisadores e o processo catalítico em si (2,12).

Neste sentido, Redes Metalorgânicas (*Metal Organic Frameworks*, MOFs) baseadas em zircônio (Zr) atraem atenção devido a sua resistência térmica, química e estrutural em comparação com MOFs que apresentam outros tipos de nodo metálico. Dentre elas, destaca-se a UiO-66, uma MOF estável que contém Zr nos nodos e 1,4-benzenodicarboxilatos como ligantes orgânicos. Esta MOF apresenta capacidade de adsorção de gases, como o CO<sub>2</sub>, que está diretamente ligada à disponibilidade de sítios insaturados de Zr na estrutura, o que pode ser controlado através da inserção de defeitos de ligantes no processo de síntese (9).

A quantidade de defeitos na UiO-66 pode ser controlada de diversas maneiras, dentre elas destaca-se o uso de diferentes ácidos como moduladores (direcionadores de crescimento de partículas) durante a síntese. O pKa deste ácido leva à formação de defeitos por ausência de ligantes e, consequentemente, à mudanças na capacidade de adsorção e atividade catalítica, ou seja, o uso de ácidos com menores valores de pKa, a exemplo do HCl, leva a uma maior concentração de defeitos e maior disponibilidade de sítios de Zr (10). Nesse sentido, o presente trabalho visa explorar as propriedades de catalisadores à base de UiO-66 (Zr), isento de qualquer tipo de metal nobre, para promover as reações sequenciais de hidrogenação/hidroformilação CO<sub>2</sub>, eteno e hidrogênio para obtenção do 1-propanol.

## Experimental

### Síntese UiO-66 (Zr)

A MOF UiO-66 foi preparada seguindo metodologia consolidada em literatura à base de ZrCl<sub>4</sub>, ácido tereftálico (H<sub>2</sub>BDC) e dimetilformamida (DMF) utilizando, inicialmente, HCl como modulador de crescimento e formação de cristais, a fim de gerar defeitos de ligantes na estrutura (11).

### Caracterização físico-química pré e pós-reação

Uma vez preparado e utilizado em reação, o catalisador das reações onde foram observadas a produção de 1-propanol foram caracterizados quanto à sua cristalinidade por difração de raios X em Difratorômetro D8 Focus Bruker AXS. As propriedades texturais foram determinadas por fisissorção de N<sub>2</sub> em Autosorb-1 QuantaChrome Instruments. A estabilidade térmica foi avaliada por análise termogravimétrica entre 20 e 800 °C em SDT Q600 TA Instruments sob atmosfera inerte com uma rampa de 20 °C min<sup>-1</sup>. A estabilidade estrutural dos catalisadores foi avaliada por espectroscopia na região do infravermelho em modo de reflectância total atenuada (ATR), utilizando 128 varreduras e a estabilidade morfológica e composição

química via microscopia eletrônica de transmissão hifenada à espectroscopia de energia dispersiva (MET-EDS).

### Testes catalíticos

Os testes catalíticos foram realizados em um reator em fluxo contínuo. Para avaliar os efeitos dos parâmetros de operação nas respostas de interesse, foi utilizado um delineamento fatorial fracionado (DFF) de 4 variáveis. As variáveis analisadas e seus respectivos limites estudados são apresentados na Tabela 1. As respostas avaliadas foram: i) conversão de CO<sub>2</sub>, ii) produtividade de etano, iii) produtividade de oxigenados (1-propanol), iv) tempo de vida do sítio.

**Tabela 1.** Variáveis para o Delineamento Fatorial Fracionado (DFF)

| Variável           | -1  | 0   | +1  |
|--------------------|-----|-----|-----|
| Pressão (bar)      | 8   | 14  | 20  |
| Temperatura (°C)   | 160 | 170 | 180 |
| Massa de cat. (mg) | 300 | 375 | 450 |
| Vazão (mL/min)     | 10  | 30  | 50  |

## Resultados e Discussão

As propriedades texturais da UiO-66 sintetizada são apresentadas na Tabela 2.

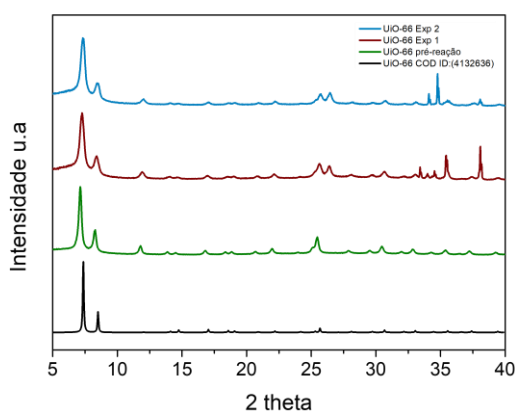
**Tabela 2.** Propriedades texturais da MOF UiO-66 (Zr)

|        | S <sub>BET</sub><br>(m <sup>2</sup> /g) <sup>a</sup> | D<br>(Å) | V <sub>TOTAL</sub><br>(cm <sup>3</sup> /g) | V <sub>Microporos</sub><br>(cm <sup>3</sup> /g) <sup>b</sup> |
|--------|------------------------------------------------------|----------|--------------------------------------------|--------------------------------------------------------------|
| UiO-66 | 1277                                                 | 9,43     | 0,54                                       | 0,49                                                         |

**a.** Calculada pelo método BET; **b.** Calculado pelo método Dubinin-Radushkevich.

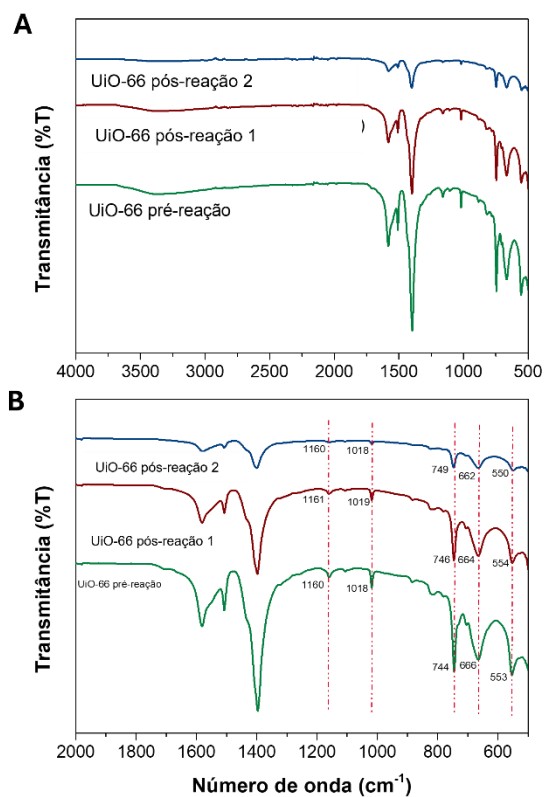
Os valores apresentados estão condizentes com aqueles encontrados em literatura e mostram a eficiência do processo de síntese quanto às propriedades texturais (11).

Os difratogramas de raios-X (DRX, Figura 1) permitiram observar, através de comparação com o padrão cristalográfico COD ID 413633 da base de dados CDCC, que se trata da estrutura da MOF desejada, exibindo ângulos de reflexão característicos de UiO-66 em 7,38, 8,52, 12,06, 14,15 e 14,78 correspondentes aos planos (111), (200), (220), (311) e (222).



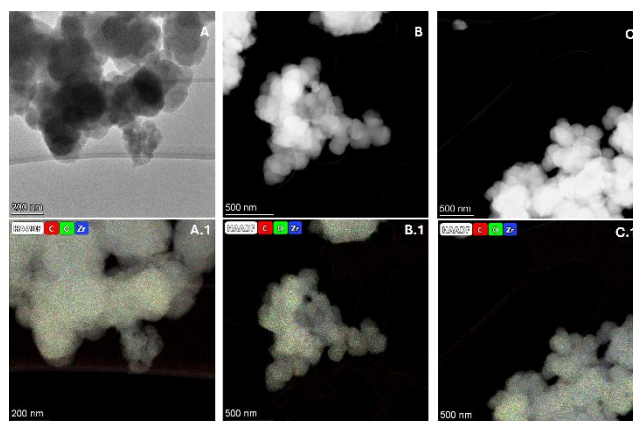
**Figura 1.** Difrátogramas de raios X pré-reação, pós-reação 1 (160°C, 450 mg), pós-reação 2 (180°C, 300 mg).

A partir dos espectros de infravermelho (FTIR) foi possível observar que a banda em torno de  $550\text{ cm}^{-1}$  é devido às vibrações do estiramento da ligação Zr-(OC) do  $\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{CO}_2)_{12}$ . Também foram observadas bandas dos modos vibracionais de O-H, C-H e Zr-O. Entre  $710$  e  $810\text{ cm}^{-1}$  foram registradas as vibrações referentes às ligações C-H, estiramento C=C e O-C-O do ácido tereftálico. A pequena banda em aproximadamente  $1500\text{ cm}^{-1}$  na amostra pode estar associada à vibração da ligação C=C do anel benzênico. Aquelas em  $1575$  e  $1390\text{ cm}^{-1}$  são devido ao estiramento simétrico e assimétrico, respectivamente, da ligação O-C-O do ácido tereftálico usado como linker. Já a banda em  $1015\text{ cm}^{-1}$  pode ser atribuída à coordenação do ácido tereftálico com o Zr, como pode ser visto nas Figuras 2A e 2B.



**Figura 2.** Espectro de FTIR para MOF UiO-66 pré e pós-reação (1: 160°C, 450 mg; 2: 180°C, 300mg). **A.** entre  $500\text{ cm}^{-1}$  e  $4000\text{ cm}^{-1}$ . **B.** entre  $500\text{ cm}^{-1}$  e  $2000\text{ cm}^{-1}$ .

A microscopia eletrônica de transmissão hifenada à espectroscopia de energia dispersiva (MET-EDS) mostrou que o uso do HCl como modulador leva à formação de cristais menos uniformes e com mais defeitos, devido a aceleração dos processos de nucleação e crescimento de partículas.



**Figura 3.** Imagens de MET de MOF UiO-66 (Zr). A e A.1) pré-reação, B e B.1) pós-reação 1 (160°C, 450 mg), C e C.1) pós-reação 2 (180°C, 300 mg).

Por fim, a análise termogravimétrica permitiu concluir que a UiO-66 é estável nas condições testadas.

Os resultados dos testes catalíticos (Figura 4) nas diferentes condições experimentais destacadas na Tabela 1 mostraram que em duas condições de massa de catalisador, pressão, temperatura e vazão de gás são formadas 1-propanol com desempenho comparável a catalisadores baseados em Au (7 mmol/g<sub>cat</sub>) reportados até então na literatura (2,12). Porém, deve-se destacar que neste presente trabalho o catalisador não possui metal nobre em sua composição.

O desempenho da UiO-66 (Zr) indica, de forma inédita, que os sítios de Zr presentes na MOF são capazes de converter CO<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> e H<sub>2</sub> em 1-propanol, minimizando a produção de etano que foi de 0,18 mmol/g<sub>cat</sub> h a 180°C com 300 mg de catalisador, conversão de CO<sub>2</sub> em torno de 5,4%, no entanto com maior produção de 1-propanol em torno de 4,4 mmol/g<sub>cat</sub> h e 0,45 mmol/g<sub>cat</sub> h a 160°C e 450 mg de catalisador, com pico de conversão de CO<sub>2</sub> em 23,5% após 90 min de reação e formação de 1-propanol de 2,5 mmol/g<sub>cat</sub> h (Figura b) e (Figura a). Estes resultados mostram que, a estrutura da UiO-66 contribui para sua eficiência na conversão de CO<sub>2</sub> dada sua adsorção dos sítios insaturados de Zr gerados durante a síntese.

As caracterizações foram repetidas após as reações em que se observou a formação de 1-propanol e, foi possível observar que os padrões de cristalográficos, morfológicos, distribuição de componentes (Zr, C e O) e composição química permanecem estáveis após a utilização em teste catalítico, como mostram as Figuras 1, 2 e 3, explicitando a estabilidade da UiO-66.

Neste momento, estão em andamento testes com as diferentes MOFs contendo distintos níveis de defeitos estruturais, com o objetivo de investigar a correlação entre essas características e a atividade catalítica. Embora os resultados ainda estejam sendo obtidos, esta etapa visa compreender como a natureza e a densidade dos defeitos influenciam o desempenho dos materiais em reações-alvo.

## Conclusões

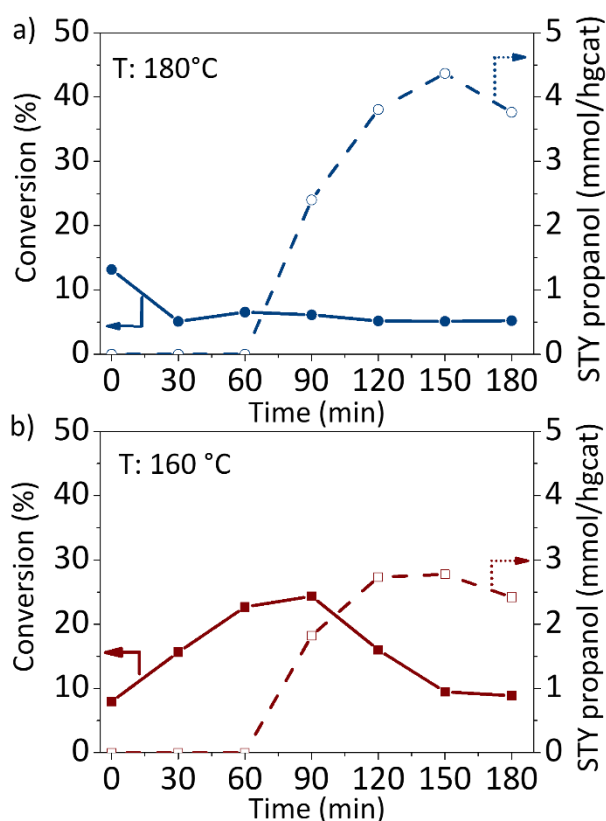
Os resultados obtidos permitiram concluir que a UiO-66 (Zr) é um catalisador promissor para a obtenção de oxigenados C<sub>3</sub> a partir de CO<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> e H<sub>2</sub> em uma reação tandem. Além disso, foram alcançados resultados comparáveis àqueles obtidos por outros autores utilizando catalisadores com metal nobre. E isso, por si só, mostra o potencial das MOFs como catalisadores na produção de 1-propanol. Complementarmente, as caracterizações sugerem que a UiO-66 possui estabilidade química, cristalina e morfológica mesmo quando exposta a diferentes condições reacionais.

## Agradecimentos

À FAPESP (Processos 2023/01634-5 e 2023/13334-6), à FINEP (Projeto FINEP/OXIGN), ao CNPq, à CAPES, ao PPGQ/CTQ-UFABC, à Central Multiusuário da Universidade Federal do ABC (CEM-UFABC) e ao Instituto Nacional de Tecnologia (INT)

## Referências

1. Chang, K. et al. *ACS Catalysis*, **2020**, v. 10, n. 1, 613–631.
2. Heyl, D. et al. *ChemSusChem*, **2019**, v. 12, 651–660.
3. Rafiee, A. et al. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **2018**, v. 6, n. 5, 5771–5794.
4. Xie, Z.; Gomez, E.; Chen, J. G. *AIChE Journal*, **2021**, v. 67, n. 5, 1–11.
5. Januário, E. R.; Nogueira, A. F.; Pastore, H. O. *Journal of Brazilian of Chemical Society*, **2018**, v. 29, n. 7, 1527–1537.
6. Gambo, Y. et al. *Applied Catalysis A: General*, **2021**, v. 623.
7. Ahlers, S. J. et al. *ChemSusChem*, **2014**, 1–10.
8. Ye, R. P. et al. *Nature Communications*, **2019**, v. 10, n. 1.
9. RUNGTAWEEVORANIT, B. et al. *Nano Lett.*, **2016**, v. 16(12), 7645–764.



**Figura 4.** Conversão de CO<sub>2</sub> e produtividade de 1-propanol utilizando UiO-66 como catalisador a 10 mL/min e 20 bar. a) pós-reação (300 mg), b) pós-reação (450 mg).



10. Huang, J. et al. *ACS Applied Materials and Interfaces*, **2019**, v. 11, n. 36, 33263–33272.
11. Katz, M. J. et al. *Chemical Communications*, **2013**, 49, 82, 9449–9451.
12. AHLERS, S. J. et al.. *ChemSusChem*, **2014**, 1–10,.  
**ChemSusChem**, v. 12, p. 651–660, 2019.