

Efeito da carga de Cu e Fe na hidrogenação do CO₂ para etanol sobre catalisadores CuFe/ZIF-8

Maria Eduarda Ribeiro ^{1*}, Gabriel L. Catuzo ¹, José M. Assaf ² e Elisabete M. Assaf ¹

¹ Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos-SP, Brasil.

² Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos-SP, Brasil.

* mariaeduardarib@gmail.com

Resumo/Abstract

RESUMO - A hidrogenação de CO₂ a álcoois, associada à energia renovável, pode reduzir significativamente as emissões desse gás e diminuir a dependência de combustíveis fósseis. Ainda assim, um catalisador que apresente simultaneamente alta atividade e elevada seletividade ainda não foi alcançado. Nesse contexto, as MOFs têm sido estudadas como suportes catalíticos promissores, devido à sua alta área superficial, estrutura porosa e possibilidade de funcionalização. Neste trabalho, investigou-se o desempenho catalítico de materiais CuFe/ZIF-8 com diferentes teores metálicos de Cu e Fe (5 a 20% m/m) na hidrogenação de CO₂ sob alta pressão. Os resultados mostraram que o aumento da carga metálica levou a maior conversão e produtividade de etanol, alcançando 2 mol_{EtOH}.kg_{cat}⁻¹.h⁻¹.

Palavras-chave: ZIF-8, hidrogenação do CO₂, etanol

ABSTRACT – The hydrogenation of CO₂ to alcohols, when combined with the use of renewable energy, can significantly reduce greenhouse gas emissions and decrease dependence on fossil resources. However, a catalyst that simultaneously exhibits high activity and selectivity has not yet been achieved. In this context, MOFs have been studied as promising catalytic support due to their high surface area, porous structure, and functionalization potential. In this work, the catalytic performance of CuFe/ZIF-8 materials with different Cu and Fe loadings (5 to 20 wt%) was investigated for CO₂ hydrogenation under high pressure. The results showed that increasing the metal loading leading to the higher CO₂ conversion and ethanol productivity, reaching 2 mol_{EtOH}.kg_{cat}⁻¹.h⁻¹.

Keywords: ZIF-8, CO₂ hydrogenation, ethanol

Introdução

Com o acelerado desenvolvimento industrial nas últimas décadas, questões relacionadas ao efeito estufa têm despertado grande interesse no meio acadêmico, devido ao seu forte impacto nas mudanças climáticas globais. O CO₂, é um dos principais responsáveis pelo aquecimento global, por isso, sua captura e utilização como matéria-prima para a produção de produtos químicos de alto valor agregado vêm se destacando como uma abordagem promissora para a redução dos impactos ambientais (1). Diante disso, a hidrogenação do CO₂ associada ao uso de fontes renováveis de energia, surge como uma alternativa viável para minimizar as emissões desse gás, uma vez que pode ser uma rota para uma série de produtos, incluindo a síntese de álcoois, especialmente o etanol (2).

Industrialmente, o etanol é produzido pela fermentação biológica, sendo amplamente utilizado como combustível de alta densidade energética e como aditivo em misturas combustíveis. No entanto, do ponto de vista termodinâmico, a formação de etanol a partir do CO₂ é fortemente limitada, devido à grande dificuldade na formação da ligação C–C, o que torna essa rota desafiadora dificultando o avanço no desenvolvimento de catalisadores eficientes para essa reação (3).

Nesse contexto, as estruturas metalorgânicas (MOFs), especificamente as preparadas com ZnO, as estruturas zeolíticas imidazolato (ZIFs), destacam-se por sua elevada estabilidade térmica e resistência à pressão em comparação com outras MOFs. Além disso, essas estruturas permitem o controle preciso de sítios específicos para o suporte de catalisadores, tornando-os mais seletivos ao produto de interesse, no caso etanol (4).

Dessa forma, este trabalho teve como objetivo investigar a hidrogenação de CO₂ em alta pressão, utilizando catalisadores à base de cobre e ferro (Cu-Fe) suportados em ZIF-8, para obtenção de álcoois, especialmente etanol.

Experimental

Síntese do suporte ZIF-8: A síntese da estrutura metalorgânica ZIF-8 foi realizada conforme o procedimento descrito por Cravillon et al. (2009). Em um experimento típico, o nitrato de zinco (0,2545 g) e o ligante orgânico 2-metilimidazol (5,618 g) foram dissolvidos em metanol (240 mL), esta mistura foi mantida sob agitação por 60 minutos à temperatura ambiente até a obtenção de um precipitado. Em seguida, o precipitado foi separado por centrifugação a 10000 rpm por 20 min e lavado com metanol (20 mL).

por 4 vezes. Por fim, o sólido obtido foi seco sob vácuo a 60 °C durante 24 h, resultando num pó branco.

Síntese da CuFe/ZIF-8: Os catalisadores de CuFe/ZIF-8 foram preparados através da impregnação utilizando soluções de nitrato de cobre ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) e nitrato de ferro ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) na MOF ZIF-8. As amostras impregnadas foram secas a 80 °C por 24 h e posteriormente calcinadas sob atmosfera de N_2 a 350 °C por 2 h. Os catalisadores com carga nominal de cobre e ferro variando entre 5 e 20% em massa foram identificados como 2.5Cu2.5Fe/ZIF-8; 5Cu5Fe/ZIF-8 e 10Cu10Fe/ZIF-8, sendo os números indicativos dos teores de cobre e ferro, respectivamente.

Caracterização dos materiais: A estabilidade térmica da ZIF-8 sintetizada foi avaliada por meio de análise termogravimétrica (ATG) sob atmosfera oxidante. A estrutura cristalina da ZIF-8 foi investigada por difração de raios X (DRX) com o objetivo de confirmar a formação do material sintetizado, bem como avaliar sua estabilidade após a incorporação de cobre e ferro em diferentes teores.

Reação de Hidrogenação de CO_2 : Os testes reacionais foram realizados em um sistema de alta pressão (Microactivity Efficient, PID Eng&Tech), operado a 30 bar, sob um fluxo total de 10 mL/min, com razão H_2/CO_2 igual a 3 e temperatura de 340 °C. Antes dos ensaios, os catalisadores foram reduzidos em atmosfera de H_2 (30 mL/min) a 350 °C, por 1 hora. Os produtos foram analisados em linha por cromatografia gasosa (GC) utilizando um cromatógrafo

Resultados e Discussão

A ZIF-8 foi sintetizada com sucesso, confirmado pelo padrão de difração de raios X, que apresentou picos característicos da estrutura cristalina do material. Após a calcinação, esses picos foram mantidos, embora com menor intensidade, indicando uma redução na organização cristalina, conforme mostrado na Figura 1a. De acordo com a análise termogravimétrica, a ZIF-8 apresenta estabilidade térmica até 400 °C, com pequena perda de massa nessa faixa. Acima dessa temperatura, ocorre uma perda acentuada de até 60% da massa inicial, atribuída à decomposição do ligante orgânico e ao colapso da estrutura, resultando na formação de ZnO (5).

A Figura 2a mostra que a estrutura cristalina da ZIF-8 foi mantida nos catalisadores com até 10% em massa de Cu e Fe. No entanto, com o aumento da carga metálica para 20%, observou-se o colapso da estrutura devido ao desordenamento da MOF. Sob as condições reacionais estudadas, foram observadas a formação de álcoois, hidrocarbonetos e CO como produtos. O aumento da carga de Cu e Fe teve impacto positivo na conversão de CO_2 , e na

produtividade de etanol, relacionado ao número de sítios ativos disponíveis. O catalisador contendo 20% em peso de Cu e Fe apresentou o melhor desempenho para a formação de etanol, alcançando uma produtividade de $2 \text{ mol}_{\text{EtOH}} \cdot \text{kg}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$.

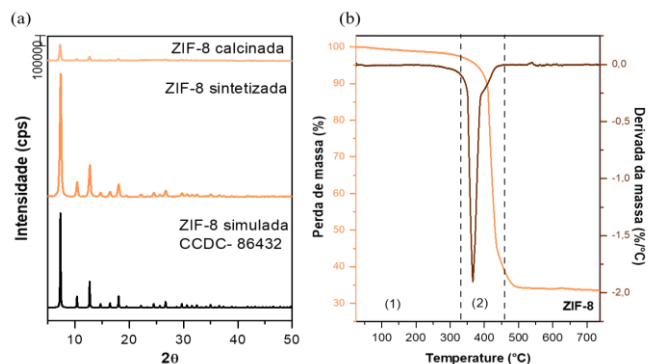


Figura 1. (a) Padrão de DRX da ZIF-8 simulada, sintetizada e após calcinação; (b) Curva de perda de massa da ZIF-8 e sua derivada.

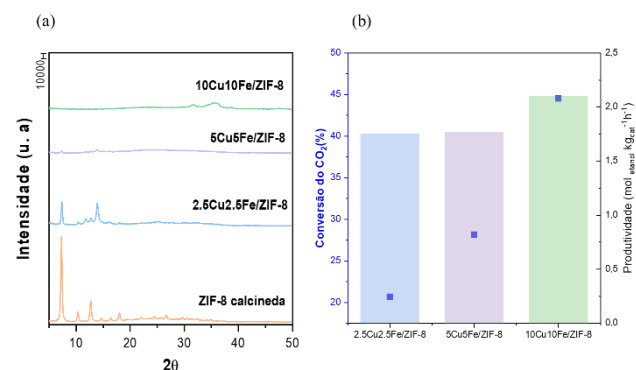


Figura 2. (a) Padrões de difração de raios X (DRX) dos catalisadores CuFe/ZIF-8 com diferentes teores metálicos. (b) Conversão de CO_2 e produtividade específica de etanol.

Conclusões

A influência das cargas de cobre e ferro na produção de álcoois durante a hidrogenação de CO_2 sob alta pressão mostrou que o aumento da carga metálica resultou maior produtividade ao etanol. No entanto, o catalisador 2.5Cu2.5Fe/ZIF-8 destacou-se, mantendo a estrutura cristalina do suporte, o que pode contribuir para a estabilidade desse material. Além disso, esses resultados reforçam o potencial das MOFs como suportes eficientes para hidrogenação de CO_2 .

Agradecimentos

Os autores agradecem o apoio financeiro da FAPESP (processos 2022/10615-1 e 2020/15230-5) e da Shell Brasil.

Referências

1. A. Álvarez, A. et al., *Chem. Rev.* **2017**, 117, 9804-9838.
2. X. Nie. et al., *Adv. Catal.* **2019**, 65, 121-233.
3. C. Yang, et al., *Chem. Sci.*, **2019**, 10, 3161-3167.
4. Velisoju, K.; et al., *Nat. Commun.*, **2024**.
5. Cravillon, J. et al., *Chem Mater*, **2009**, 1410-1412.