

## Eficiência de Catalisadores ZnO-CeO<sub>2</sub>/H<sup>+</sup>-ZSM-5 na Conversão Catalítica de CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub> em Ácido Acético

Gabriel de F. Lopes<sup>1\*</sup>, Alessandra F. Lucrédio<sup>1</sup>, Luiz H. Vieira<sup>1</sup>, Janaina F. Gomes<sup>2</sup>, José M. Assaf<sup>2</sup>, Elisabete M. Assaf<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>Instituto de Química de São Carlos - Universidade de São Paulo (IQSC-USP), São Carlos, Brasil,

<sup>2</sup>Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), São Carlos, Brasil.

gabrielfreitaslopes@usp.br, eassaf@iqsc.usp.br.

### Resumo/Abstract

**RESUMO** - Neste estudo, foi conduzida a conversão direta de metano (CH<sub>4</sub>) e dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) usando catalisadores de ZnO e CeO<sub>2</sub> suportados em H<sup>+</sup>-ZSM-5, os quais foram caracterizados por difração de raios X (XRD) e dessorção a temperatura programada de NH<sub>3</sub> e CO<sub>2</sub> (TPD-NH<sub>3</sub> e TPD-CO<sub>2</sub>), assim como os extratos reacionais foram analisados por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) e ressonância magnética nuclear (RMN) de <sup>1</sup>H. Os perfis de TPD-NH<sub>3</sub> mostraram redistribuição dos sítios ácidos em temperaturas mais elevadas após impregnação, enquanto o TPD-CO<sub>2</sub> evidenciou a introdução de basicidade. Os difratogramas confirmaram a estabilidade da estrutura da zeólita H<sup>+</sup>-ZSM-5, revelando a alta dispersão de ZnO e CeO<sub>2</sub> destacado pelas fases cristalinas não detectáveis. O catalisador 1,9%ZnO-0,38%CeO<sub>2</sub>/H<sup>+</sup>-ZSM-5 apresentou 120,03 μmol.g<sup>-1</sup>.h<sup>-1</sup> de ácido acético conforme RMN <sup>1</sup>H e 78 μmol.g<sup>-1</sup>.h<sup>-1</sup> por HPLC, com conversões de 2,86% e 1,86%, respectivamente, evidenciando a sensibilidade distinta das técnicas.

**Palavras-chave:** Catalisador bimetálico, zeólita, metano, dióxido de carbono, ácido acético.

**ABSTRACT** - In this study, the direct conversion of methane (CH<sub>4</sub>) and carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) was conducted using ZnO and CeO<sub>2</sub> catalysts supported on H<sup>+</sup>-ZSM-5. These catalysts were characterized by X-ray diffraction (XRD) and temperature-programmed desorption of NH<sub>3</sub> and CO<sub>2</sub> (TPD-NH<sub>3</sub> and TPD-CO<sub>2</sub>). The reaction extracts were analyzed by high-performance liquid chromatography (HPLC) and proton nuclear magnetic resonance (<sup>1</sup>H NMR). The TPD-NH<sub>3</sub> profiles showed a redistribution of acidic sites at higher temperatures after impregnation, while TPD-CO<sub>2</sub> evidenced the introduction of basicity. The diffractograms confirmed the stability of the H<sup>+</sup>-ZSM-5 zeolite structure, revealing the high dispersion of ZnO and CeO<sub>2</sub>, as indicated by the absence of detectable crystalline phases. The catalyst 1.9%ZnO-0.38%CeO<sub>2</sub>/H<sup>+</sup>-ZSM-5 exhibited 120.03 μmol.g<sup>-1</sup>.h<sup>-1</sup> of acetic acid according to <sup>1</sup>H NMR and 78 μmol.g<sup>-1</sup>.h<sup>-1</sup> by HPLC, with conversions of 2.86% and 1.86%, respectively, highlighting the distinct sensitivity of the analytical techniques.

**Keywords:** Bimetallic catalyst, zeolite, methane, carbon dioxide, acetic acid.

### Introdução

As mudanças climáticas são fortemente influenciadas pela emissão de gases de efeito estufa que exige ações de mitigação em níveis nacionais e internacionais. O aumento das concentrações de CO<sub>2</sub>, impulsiona o aquecimento global. Reduzir esses parâmetros por meio de estratégias sustentáveis é uma necessidade urgente, destacando o aproveitamento do biogás (mistura de CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>) como matéria-prima para síntese de compostos com maior valor agregado, reduzindo as emissões desses gases (1).

Essa valorização de CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> contribui para a mitigação das mudanças climáticas e o desenvolvimento de novos processos químicos. A ativação de CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> é desafiadora devido à sua alta estabilidade termodinâmica, exigindo catalisadores com fases ativas adequadas, suportes eficientes e condições otimizadas de reação (2).

A produção de ácido acético pela conversão direta de CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub> enfrenta o desafio da ativação do metano, que requer

temperaturas elevadas e catalisadores capazes de reduzir as barreiras energéticas envolvidas. Catalisadores de ZnO e CeO<sub>2</sub> suportados em montmorilonita (MMT) favoreceram a adsorção de CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub>, minimizando a competição por sítios ativos, assim como, catalisadores Cu<sup>0</sup>-K<sup>+</sup>-ZSM-5, foram promissores na produção de ácido acético. Além da basicidade, o rendimento em ácido acético depende da acidez de Brønsted e Lewis (3, 4).

O presente trabalho investigou catalisadores à base de ZnO e CeO<sub>2</sub> suportados em H<sup>+</sup>-ZSM-5, visando combinar as propriedades ácidas da zeólita com a basicidade proporcionada pelos óxidos metálicos para promover a ativação eficiente do CO<sub>2</sub> e do CH<sub>4</sub>.

### Experimental

Os catalisadores foram sintetizados via impregnação úmida (1a) e caracterizados por TPD de NH<sub>3</sub> e CO<sub>2</sub> (ChemiSorb2750 Micromeritics) e DRX (Rigaku Ultima IV).

A conversão catalítica foi feita em reator batelada (PARR 5500), com 500 mg de catalisador e mistura equimolar de  $\text{CH}_4$  e  $\text{CO}_2$  (10 bar), procedendo a reação por 5 h a 600 rpm (1b). Os catalisadores foram coletados e extraídos com água Milli-Q (1c) e analisados por RMN  $^1\text{H}$  e HPLC (1d).



Figura 1. Procedimentos Experimentais

## Resultados e Discussão

Pelos resultados de RMN  $^1\text{H}$  e HPLC (Tabela 1), o suporte não apresenta atividade catalítica e o catalisador apresenta formação de ácido acético e suas diferenças estão atribuídas à sensibilidade das técnicas.

Tabela 1. Atividade catalítica dos catalisadores.

| Catalisador                                            | $\text{H}^+$ -ZSM-5 |      | 1.9%ZnO-0.38%CeO <sub>2</sub> / $\text{H}^+$ -ZSM-5 |       |
|--------------------------------------------------------|---------------------|------|-----------------------------------------------------|-------|
|                                                        | RMN $^1\text{H}$    | HPLC | RMN $^1\text{H}$                                    | HPLC  |
| Ácido Acético ( $\mu\text{mol.g}^{-1}.\text{h}^{-1}$ ) | 0,00                | 0,00 | 120,03                                              | 78,00 |
| Conversão* (%)                                         | 0,00                | 0,00 | 2,86                                                | 1,86  |

\*Conversão (%) = (mol de  $\text{CH}_3\text{COOH}$ /mol  $\text{C}_{\text{centrada}}$ )\*100

Nos perfis de TPD- $\text{NH}_3$ , o suporte (2a) apresenta acidez (32,10  $\mu\text{molNH}_3.\text{g}^{-1}$ ) e no catalisador (2b), observa-se um aumento dessa acidez (35,93  $\mu\text{molNH}_3.\text{g}^{-1}$ ), pois o ZnO atua como ácido de Lewis (5), além de apresentar sítios ácidos médios e fortes, que se tornam mais ativos durante a reação.

Nos perfis de TPD- $\text{CO}_2$  (2c), o suporte não apresenta basicidade (6) e o catalisador apresenta uma basicidade expressiva (349,7  $\mu\text{molCO}_2.\text{g}^{-1}$ ) devido o CeO<sub>2</sub>.

Nos difratogramas de raios X (2d),  $\text{H}^+$ -ZSM-5 apresenta picos conforme indicado pelo padrão JCPDS 44-3, que são preservados no catalisador (7).

Para a amostra modificada, não foi possível identificar os picos de difração do ZnO (JCPDS 36-1451) e CeO<sub>2</sub> (JCPDS 34-0394) por estarem abaixo do limite de detecção do DRX e bem dispersos (8).

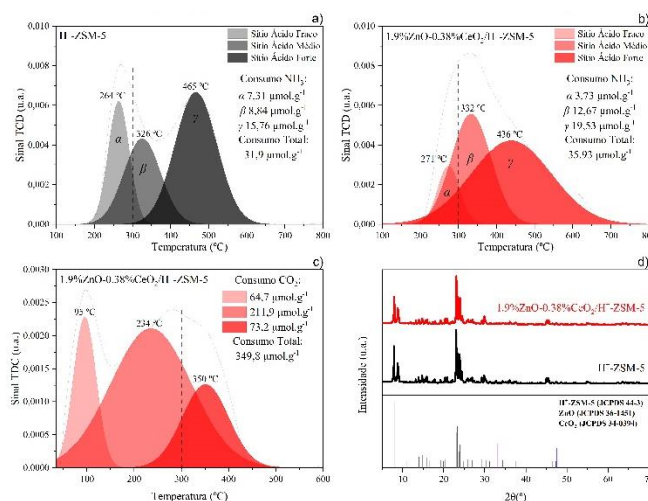


Figura 2. TPD- $\text{NH}_3$  (a, b), TPD- $\text{CO}_2$  (c) e DRX (d).

## Conclusões

A modificação de zeólitas  $\text{H}^+$ -ZSM-5 com óxidos de Zn e Ce, levam à conversão de  $\text{CH}_4$  e  $\text{CO}_2$  em ácido acético. A combinação entre os sítios ácidos e básicos promove a ativação dos reagentes. As análises complementares (TPD- $\text{NH}_3$ , TPD- $\text{CO}_2$  e XRD) confirmaram a estabilidade estrutural e as propriedades ácido-base do catalisador. O uso de técnicas como RMN  $^1\text{H}$  e HPLC possibilitou a quantificação dos produtos, evidenciando suas limitações.

## Agradecimentos

Agradecemos a FAPESP (2024/04540-4 e 2022/10615-1), ao Laboratório de RMN da UFSCar (Prof. Dr. Tiago Venâncio) pelo suporte nas análises de RMN  $^1\text{H}$  e ao Grupo de Eletroquímica (Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Joelma Perez) do IQSC pelo suporte nas análises de HPLC.

## Referências

- Rafiee, A., Khalilpour, K. R., Milani, D., Panahi, M. *Jour. of Env. Che. Eng.* **2018**, 6, 5771–5794.
- Tu, C., Nie, X., Chen, J. G. *ACS Catal.* **2021**, 11, 3384–3401.
- Shavi, R., Ko, J., Cho, A., Han, J. W., Seo, J. G. *App. Catal. B: Env.* **2018**, 229, 237–248.
- Rabie, A. M., Betiha, M. A., Park, S.-E. *App. Catal. B: Env.* **2017**, 215, 50–59.
- Aldeen, O. D. A. S.; Mahmoud, M. Z.; Majdi, H. S.; Mutlak, D. A.; Uktamov, K. F.; Kianfar, E. *Adv. in Materials Sci. and Eng.* **2022**, 6165180.
- Liu, R.; Ma, Z., Sears, J. D.; Juneau, M.; Neidig, M. M.; Porosoff, M. D. *Jour. of CO<sub>2</sub> Utiliz.* **2020**, 41, 101290.
- Frantz, T. S.; Ruiz, W. A.; da Rosa, C. A.; Mortola, V. B. *Microp. and Mesop. Mater.* **2016**, 222, 209e217.
- Zhao, L.; Zhang, Y.; Bi, S.; Liu, Q. *RSC Adv.* **2019**, 9, 19236.