



CONGRESSO BRASILEIRO
DE ENGENHARIA QUÍMICA EM
INICIAÇÃO CIENTÍFICA

21-24 Julho de 2019
Uberlândia/MG



ESTUDO DA INFLUÊNCIA DO CLORETO EM CATALISADORES DE AuCu SUPORTADOS EM CeO₂ APLICADOS NA REAÇÃO DE OXIDAÇÃO DE CO

ENZO G. C. CLARO^{1,2}, TANNA E. R. FIUZA¹, DANIELA ZANCHET^{1,2}

¹ Universidade Estadual de Campinas – Instituto de Química

² Universidade Estadual de Campinas - Faculdade de Engenharia Química

E-mail para contato: e215393@dac.unicamp.br

RESUMO – Neste trabalho abordou-se a interferência do cloreto em catalisadores de AuCu suportados em CeO₂ na reação de oxidação de CO (OX-CO). Os catalisadores foram produzidos a partir de nanopartículas coloidais de AuCu sendo o precursor de ouro utilizado o ácido tetracloroáurico (HAuCl₄). O objetivo foi verificar o impacto de íons cloreto na atividade catalítica e para isso foram produzidas amostras contendo diferentes teores de cloreto (< 5 % em massa), usando dois tipos de precursores, NaCl e NH₄Cl. Foi avaliado ainda o efeito dos pré-tratamentos como calcinação e redução. Os resultados mostram que a presença de cloreto diminui significativamente a atividade catalítica, mas que pode ser parcialmente recuperada submetendo-se o catalisador a um pré-tratamento redutivo, sem calcinação prévia.

1. INTRODUÇÃO

A oxidação de CO (OX-CO) ($\text{CO} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$) é uma reação que tem tido destaque há muitos anos, principalmente devido à sua importância ambiental, visto que é uma das reações envolvidas no processo de redução das emissões automotivas. Os estudos utilizando nanopartículas (NPs) metálicas na reação de OX-CO ganharam destaque sobretudo nos anos 90 com a publicação de trabalhos como os de Haruta et al. (1989). O marco desses trabalhos foi mostrar que nanopartículas de Au são ativas nesta reação, enquanto o Au bulk não apresenta atividade. Nos últimos anos, o uso de ligas em que um segundo metal é adicionado a um metal nobre (ex.: AuCu, PtNi) tem se destacado devido ao impacto positivo na atividade catalítica em diversas reações inclusive na OX-CO Destro et. Al (2016) e Fiuza et al (2017). A liga AuCu tem-se mostrado promissora para OX-CO e diferentes aspectos como a segregação do Cu influenciada pela atmosfera reacional foram reportadas na literatura. Destro et al (2018) descreveram o uso da liga AuCu suportada em SiO₂ e Al₂O₃ na reação OX-CO, principalmente elucidando o processo de segregação do Cu em atmosfera oxidante, formando espécies CuOx, que era revertido quando o catalisador era exposto a uma atmosfera redutora Destro et al (2016). Foi percebido também, que o pré-tratamento redutivo aumentou a atividade catalítica (conversão de CO) nos catalisadores suportados em SiO₂. Esse efeito foi associado à remoção do cloreto residual proveniente da síntese das NPs limpando a superfície metálica e expondo os sítios ativos Destro et al (2016). Tratando-se do uso de CeO₂ como



CONGRESSO BRASILEIRO
DE ENGENHARIA QUÍMICA EM
INICIAÇÃO CIENTÍFICA

21-24 Julho de 2019
Uberlândia/MG



suporte, é reportado na literatura o impacto negativo do cloreto residual na atividade catalítica Huang et al (2010). Entretanto, não há dados detalhados sobre este feito no caso de catalisadores de AuCu nem um método eficaz e detalhado sobre a remoção deste cloreto da superfície do CeO₂. Assim a motivação desse trabalho foi estudar a liga AuCu suportada em CeO₂ visando identificar o efeito do cloreto na atividade catalítica na reação de OX-CO. Para isso, um catalisador foi obtido pela deposição de nanopartículas (NPs) de AuCu pré-formadas em CeO₂ poroso e impregnado com cloreto. Avaliou-se duas fontes diferentes de cloreto e diferentes teores. Além disso, buscou-se identificar pré-tratamentos simples e eficazes para a remoção de cloreto e recuperação da atividade catalítica.

2. EXPERIMENTOS E METODOLOGIA

2.1 Síntese de nanopartículas Au

NPs de Au foram preparadas utilizando ácido tetracloroáurico (HAuCl₄.3H₂O), borano-terc-butilamina (TBAB) como agente redutor, oleilamina (OAm) e Tetralin como agentes protetores/solventes, de acordo com a metodologia descrita por Penget al (2008). O precursor de ouro foi solubilizado em 5 mL de OAm e 5 mL de Tetralin e transferido para um balão de três bocas encamisado, ligado a um banho termostatzado. A solução foi mantida sob fluxo de N₂ até atingir 6 °C, sendo o TBAB solubilizado em 0,5 mL de OAm e 0,5 mL de Tetralin e injetado. As NPs foram precipitadas pela adição de mistura de álcool isopropílico e etanol 4:1 (v/v) e centrifugadas a 6000 rpm durante 10 min. Por fim, as NPs de Au foram dispersas 10 mL de n-hexano.

2.2 Síntese das nanopartículas de AuCu

NPs de AuCu foram sintetizadas como descrita por Najafishirtari et al., utilizando acetato de cobre monohidratado (Cu(CH₃COO)₂.H₂O - Fluka) como precursor de cobre Najafishirtari et al (2015). Resumidamente, o precursor de Cu foi solubilizado em 6 mL de OAm e 1 mL de ácido oleico e a solução foi aquecida a 80 °C até completa dissolução do sal de cobre. Uma quantidade determinada das NPs de Au dispersas em hexano foi injetada, visando razão molar Au:Cu 1:1, e a mistura reacional foi mantida a esta temperatura por 30 min e posteriormente a 120 °C por mais 30 min. Por fim, a solução foi aquecida até 280 °C e mantida durante 1 h. Todo o procedimento foi realizado sob fluxo constante de N₂. Purificação e caracterização seguiram o mesmo procedimento aplicado as NPs de Au.

2.3 Preparação e caracterização do catalisador referência

As NPs de AuCu foram impregnadas via impregnação úmida no suporte de CeO₂. Em um balão foram adicionados 1g de CeO₂ (Sigma- Aldrich, área superficial: 60 m².g⁻¹) e 25 mL de hexano sob agitação magnética (400 rpm). Gotejou-se 10 mL da dispersão coloidal de AuCu em hexano e a suspensão foi mantida sob agitação por 20 min. O solvente foi evaporado em rotaevaporador e o sólido foi seco em estufa a 120 °C por 24 h. O sólido foi macerado e armazenado em frasco fechado e utilizado como catalisador de referência, denominado AuCu. O teor total de metal no CeO₂ foi de 2 % m/m. Os catalisadores foram caracterizados por difração de raios X (DRX) e análise termogravimétrica (TG).



2.4 Impregnação de cloreto

Amostras com diferentes teores em massa de cloreto foram produzidas pela impregnação do catalisador de referência AuCu utilizando duas fontes de cloreto: NaCl e NH₄Cl. A Tabela 1 resume as amostras utilizadas neste trabalho.

Tabela 1 – Amostras produzidas e avaliadas neste trabalho.

Catalisador	AuCu	AuCu_2NaCl	AuCu_5NaCl	AuCu_1NH ₄ Cl
Teores de Cloreto	residual*	2%	5%	1%

* proveniente da síntese das NPs.

2.5 Testes catalíticos

Para a reação de OX-CO, 50 mg do catalisador foi misturado em almofariz com 150 mg de quartzo (100 Mesh) e colocado em um reator de leito fixo. A reação de OX-CO foi realizada da temperatura ambiente (25 °C) até 300 °C, com taxa de aquecimento de 5 °C. min⁻¹. O fluxo total de reação foi de 80 ml/min⁻¹ (1% CO, 6% O₂ e He para balanço). A conversão de CO foi acompanhada por cromatografia a gás com detector TCD. Os catalisadores foram submetidos a diferentes pré-tratamentos visando remover os ligantes orgânicos, expondo a superfície metálica. O primeiro tratamento (T1), consistiu em calcinação a 350 °C sob fluxo de ar sintético (taxa de aquecimento 5 °C.min⁻¹). O segundo (T2) consistiu na redução das amostras calcinadas a 400 °C/30 min (taxa de aquecimento: 10 °C.min⁻¹) sob fluxo de H₂. O terceiro pré-tratamento (T3) foi realizado reduzindo os catalisadores nas condições já citadas, entretanto, sem a etapa prévia de calcinação. Os catalisadores foram nomeados com os códigos descritos na tabela 1, acrescidos do código do pré-tratamento (ex: AuCu_T1).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Inicialmente, visou avaliar o efeito da fonte de cloreto na atividade catalítica dos catalisadores; entretanto, as amostras impregnadas com NaCl (AuCu_2NaCl e AuCu_5NaCl) apresentaram picos referentes a este composto na difração de raios X (Figura 1). Isto sugere que o cloreto não estava bem disperso na superfície, desta forma, as amostras preparadas com esta fonte de cloreto não foram utilizadas nos testes catalíticos. Para a amostras AuCu_1NH₄Cl não foi identificada a presença de picos referentes a outras fases que não CeO₂ e AuCu NPs.

A Figura 2 mostra os resultados catalíticos em OX-CO para as amostras AuCu e AuCu_1NH₄Cl submetidas aos tratamentos_T1 (calcinação) e T2 (calcinação seguida de redução). As amostras AuCu_T1 e AuCu_T2 apresentaram conversão máxima de 100 % acima de 250 °C e temperatura de conversão de CO de 50 % (T50) de ~ 175 °C, durante o aquecimento, e de ~ 130 °C, durante o resfriamento. Não houve diferença de desempenho de acordo com o tratamento térmico para o catalisador de referência. Por sua vez, as amostras



AuCu_1NH₄Cl_T1 e AuCu_1NH₄Cl_T2 apresentaram conversões crescentes até 300 °C, mas bem inferiores ao catalisador de referência (50 % e 38 %, respectivamente). Desta maneira, enquanto o tratamento redutivo após calcinação não impactou o catalisador de referência, ele foi negativo para a amostra AuCu_1NH₄Cl.

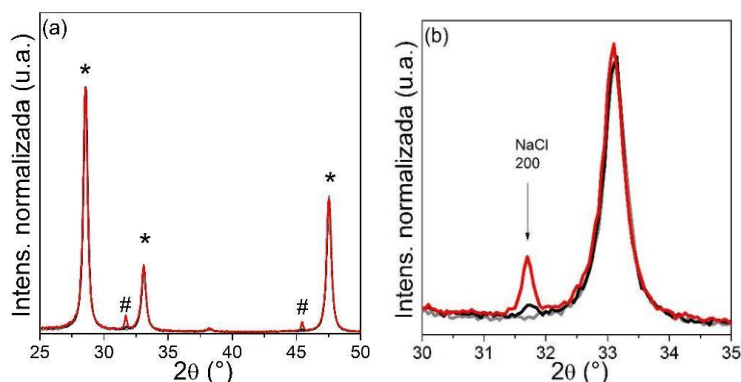


Figura 1 – (a) Padrão de DRX para as amostras AuCu_T1 (cinza), AuCu_2NaCl_T1 (preto) e AuCu_5NaCl_T1 (vermelho). Os picos marcados com * correspondem a estrutura fluorita do CeO₂ (JCPDS 75-0390) e os picos marcados com # correspondem a fase fcc do NaCl (JCPDS 75-0306). (b) região de $2\theta = 30-35^\circ$, com indicação o pico referente aos planos (200) do NaCl.

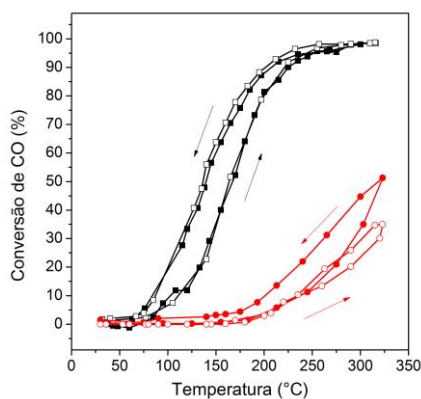


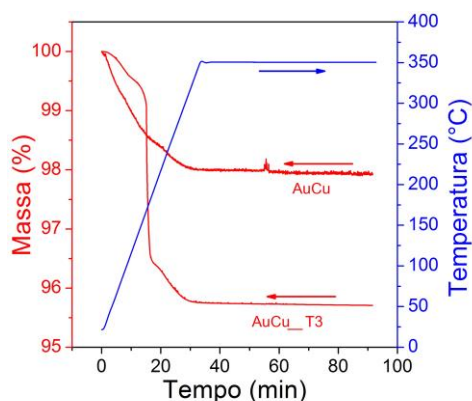
Figura 2 – Conversão de CO em função da temperatura das amostras AuCu_T1 (preto, símbolos cheios), AuCu_T2 (preto, símbolos vazios), AuCu_1NH₄Cl_T1 (vermelho, símbolos cheios) e AuCu_1NH₄Cl_T2 (vermelho, símbolos vazios). As setas indicam a conversão de CO medida no aquecimento e resfriamento.

Desta forma, testou-se um procedimento alternativo (T3), no qual os catalisadores foram submetidos a um tratamento redutivo, sem a calcinação prévia, para induzir em uma única etapa a decomposição e a remoção dos ligantes orgânicos das NPs e eliminação do cloreto. A Figura 3a mostra os resultados de TG da amostra AuCu submetida a aquecimento sob ar sintético (calcinação) e da amostra AuCu_T3 (amostra previamente reduzida e exposta ao ar). A menor perda de massa da amostra AuCu_T3 em relação a amostra AuCu indica que o tratamento redutivo foi eficaz na decomposição e remoção dos ligantes orgânicos. O



impacto do pré-tratamento T3 no desempenho catalítico é mostrado na Figura 3b. Por questões de clareza, apenas as curvas referentes à conversão de CO no resfriamento, quando o catalisador já atingiu seu estado de equilíbrio no que se refere à segregação da liga em atmosfera reacional de OX-CO, são mostradas.

(a)



(b)

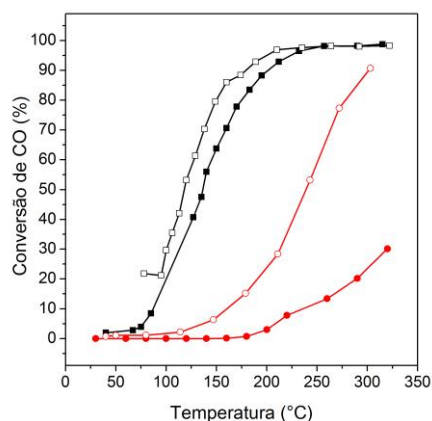


Figura 3 – (a) Perda de massa durante a calcinação da amostra AuCu e da amostra AuCu_T3 ar sintético: $100 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, taxa de aquecimento: $10 \text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, patamar de 1 h a $350 \text{ }^{\circ}\text{C}$. (b) Conversão de CO em função da temperatura das amostras AuCu_T2 (preto, símbolos cheios), AuCu_T3 (preto, símbolos vazios), AuCu_1NH₄Cl_T2 (vermelho, símbolos cheios) e AuCu_1NH₄Cl_T3 (vermelho, símbolos vazios).

Os resultados mostram que a substituição da etapa de calcinação por um tratamento térmico redutivo teve impacto positivo do desempenho catalítico das duas amostras. Entretanto, é importante notar que apesar da melhora obtida com pré-tratamento redutivo na amostra AuCu_1NH₄Cl, seu desempenho foi inferior à da amostra original AuCu, indicando que não foi possível a remoção total do cloreto adicionado. Enquanto o valor de T_{50} para a amostra AuCu_T3 foi de $110 \text{ }^{\circ}\text{C}$, para a amostra AuCu_1NH₄Cl_T3 foi de $225 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

Os resultados obtidos mostraram claramente que a presença de cloreto tem impacto negativo na reação OX-CO em catalisadores de AuCu suportados em CeO₂. Pode-se destacar ainda que no caso da CeO₂, o tratamento redutivo levou apenas à remoção parcial do cloreto, sendo menos efetivo que no caso da SiO₂³. Isto aponta para necessidade de se buscar rotas alternativas associadas à etapa redutiva, como por exemplo, inclusão de etapas de lavagens com água quente, para que se diminua o teor do cloreto antes do processo de redução.

5. CONCLUSÃO

Neste trabalho, foi possível comprovar a influência negativa de cloreto residual em catalisadores de AuCu suportados em CeO₂ submetidos a reação de OX-CO e a sua forte interação com a CeO₂. O impacto positivo da substituição da etapa de calcinação por um tratamento térmico redutivo foi claramente demonstrado, não sendo suficiente, entretanto, para completa eliminação do cloreto adicionado. Os resultados indicam a necessidade de



associar outras estratégias de remoção de cloretos, como lavagens com água quente seguidas de filtração previamente ao tratamento redutivo, o que está sendo testado atualmente.

6. REFERÊNCIAS

DESTRO, P.; KOKUMAI, T. M.; SCARPELLINI, A.; PASQUALE, L.; MANNA, L.; COLOMBO, M.; ZANCHET, D. The Crucial Role of the Support in the Transformations of Bimetallic Nanoparticles and Catalytic Performance. *ACS Catal.*, v. 8, n. 2, p. 1031–1037, 2018.

DESTRO, P.; MARRAS, S.; MANNA, L.; COLOMBO, M.; ZANCHET, D. AuCu alloy nanoparticles supported on SiO₂: Impact of redox pretreatments in the catalyst performance in CO oxidation. *Catal. Today*, ago. 2016.

FIUZA, T. E. R.; GONÇALVES, D. S.; ZANCHET, D. AuCu supported catalysts for CO oxidation: impact of the support probed by in situ XRD. In: *Annals of XVI Brazilian Materials Research Society Meeting, 2017, Gramado, RS. Anais of XVI B-MRS..* Gramado, RS: 2017.

GONÇALVES, D. S. NANOCATALISADORES BIMETÁLICOS DE PLATINANÍQUEL: EFEITO DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA E NATUREZA DO SUPORTE NA REAÇÃO DE DESLOCAMENTO GÁS-ÁGUA. Campinas, SP: Master dissertation, University of Campinas, 2017.

HARUTA, M.; YAMADA, N.; KOBAYASHI, T.; IJIMA, S. Gold catalysts prepared by coprecipitation for low-temperature oxidation of hydrogen and of carbon monoxide. *J. Catal.*, v. 115, n. 2, p. 301–309, 1989.

HUANG, Y.; WANG, A.; LI, L.; WANG, X.; ZHANG, T. Effect of chlorine on Ir/CeO₂ catalyst behavior for preferential CO oxidation. *Catal. Commun.*, v. 11, n. 13, p. 1090–1093, 2010.

NAJAFISHIRTARI, S.; BRESCIA, R.; GUARDIA, P.; MARRAS, S.; MANNA, L.; COLOMBO, M. Nanoscale Transformations of Alumina-Supported AuCu Ordered Phase Nanocrystals and Their Activity in CO Oxidation. *ACS Catal.*, v. 5, n. 4, p. 2154–2163, 2015.

PENG, S.; LEE, Y.; WANG, C.; YIN, H.; DAI, S.; SUN, S. A facile synthesis of monodisperse Au nanoparticles and their catalysis of CO oxidation. *Nano Res.*, v. 1, n. 3, p. 229–234, 3. 2008.