Síntese e caracterização de catalisadores de Au/UiO-66 para conversão de CO2

Paola C. Oliveira1\*, Wandson L. N. Amorim1, Marco A. Fraga2, Dalmo Mandelli1

1Universidade Federal do ABC, UFABC, 2Instituto Nacional de Tecnologia, INT.

Resumo/Abstract

RESUMO – As emissões de CO2 tem aumentado ao longo dos anos e, sabendo dos impactos deste aumento é necessário mitigar tais emissões, uma forma promissora é converter este gás em produtos químicos, que podem ser usados na indústria química, farmacêutica, automobilística, setor energético etc. Neste sentido, catalisadores à base de Au têm se mostrado como uma excelente alternativa na obtenção de alguns destes produtos como metano, CO, ácido fórmico, entre outro. Somado isso MOFs à base de Zr, como a UiO-66 oferecem vantagens frente a catalisadores de óxidos convencionais. Por isso, é importante desenvolver rotas sintéticas eficientes para obtenção de catalisadores de Au e UiO-66 para converter CO2. Assim foi explorada a síntese de MOFs a partir de um modulador de HCOOH com nanopartículas de Au, estudando o impacto nas propriedades físicas da UiO-66.

Palavras-chave: *CO2, UiO-66, nanopartículas, ouro, conversão.*

ABSTRACT – CO2 emissions have increased over the years and, knowing the impacts of this increase it is necessary to mitigate such emissions, one promising way is to convert this gas into chemicals, which can be used in the chemical industry, pharmaceutical, automotive, energy sector etc. In this sense, Au-based catalysts have been shown as an excellent alternative in obtaining some of these products such as methane, CO, formic acid, among others. In addition, Zr-based MOFs, such as UiO-66, offer advantages over conventional oxide catalysts. Therefore, it is important to develop efficient synthetic routes to obtain Au and UiO-66 catalysts to convert CO2. Thus, the synthesis of MOFs from a HCOOH modulator with Au nanoparticles was explored, studying the impact on the physical properties of UiO-66.

Keywords: *CO2, UiO-66, nanoparticles, gold, conversion.*

## Introdução

Apesar da conversão de CO2 em matérias-primas petroquímicas atrair bastante atenção devido a seu papel na diminuição e captura deste gás, além da produção de importantes intermediários químicos, há poucas estratégias para obtenção de alguns produtos como por exemplo, compostos oxigenados. Com essa finalidade, catalisadores de óxidos metálicos, suportados ou não, como Au/TiO2 e Au/SiO2, podem ser usados; porém, o uso destes catalisadores possui limitações, como a baixa conversão, que não atinge 10%, e a formação de produtos laterais, que afetam a seletividade para compostos oxigenados (1-6).

Nesse sentido, o uso de redes metal-orgânicas (*Metal-Organic Frameworks - MOFs*) oferece vantagens por conta de sua alta porosidade e área específica, propriedades controláveis, como o diâmetro de poros, podendo elevar a conversão para 96% (7). MOFs baseadas em Zr, em particular, atraem atenção por conta de sua alta resistência térmica, química e estrutural, em comparação à MOFs com outros nós metálicos. Nesse conjunto, destaca-se a UiO-66 (8,9).

Com base nas características promissoras do Au e da UiO-66 como catalisadores na conversão de CO2, este trabalho busca explorar a síntese de sistemas Au/UiO-66, com especial atenção às propriedades da MOF, ajustadas durante a síntese pelo uso de diferentes moduladores, e do tamanho das nanopartículas de ouro a serem suportadas. O domínio dessa arquitetura é de especial interesse à aplicação a que esses sistemas se destinam.

Experimental

*Síntese da UiO-66*

A MOF UiO-66 foi sintetizada a partir da metodologia desenvolvida por Katz e colaboradores (2013), utilizando diferentes moduladores, essencialmente HCl, CH3COOH, C7H6O2 e HCOOH. E, a partir da avaliação de alterações nas propriedades físicas, o modulador utilizado para a síntese da MOF utilizada na preparação dos catalisadores foi o HCOOH.

*Síntese de nanopartículas de Au*

As nanopartículas de Au foram preparadas a partir de uma solução 6.10-3 mol L-1 de HAuCl4, gotejando-a em uma solução contendo polivinilporrolidona (PVP) 55.000 dispersa em etanol sob agitação intensa. Após o fim do gotejamento, a solução foi mantida sob agitação por 3 h.

*Síntese de Au(NP)/UiO-66*

Uma vez preparadas as nanopartículas, aquelas de menor diâmetro médio foram dispersas sobre a UiO-66 suspensa em etanol. A solução coloidal contendo NP de Au foi adicionada gota a gota sob agitação intensa, mantendo-se a suspensão final obtida agitada por um período total de 24 h. Ao fim desse processo, a suspensão foi centrifugada e o precipitado foi lavado com DMF e etanol e secado a 100 °C por 24 h.

*Síntese de Au/UiO-66*

Inicialmente, o ponto úmido da MOF foi determinado. Com isso, preparou-se uma solução aquosa de HAuCl4 para a preparação do catalisador por impregnação úmida a fim de obter um teor nominal de 2% Au. Após a impregnação, o catalisador foi levado a secagem a 100 °C por 24 h.

*Caracterização físico-química*

Uma vez preparados, os catalisadores foram caracterizados quanto à sua cristalinidade por difração de raios X em Difratômetro D8 Focus Bruker AXS. As propriedades texturais foram determinadas por fisissorção de N2 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-1. Por fim, a estabilidade estrutural dos catalisadores foi avaliada por espectroscopia na região do Infravermelho em modo de reflectância total atenuada (ATR), utilizando 128 varreduras.

## Resultados e Discussão

O uso de diferentes moduladores afeta características como tamanho do cristal, volume de poros e microporos, área específica e, principalmente, a morfologia e quantidade de defeitos na estrutura, de modo que ácidos mais fortes, à exemplo do HCl, levam a cristais menos uniformes e com mais defeitos, devido a aceleração dos processos de nucleação e crescimento de partículas. Assim, para construir uma MOF com altas áreas, uniformidade de morfologia e um menor número de defeitos, o uso de ácidos mais fracos, como o HCOOH, é o ideal. Quanto à preparação de catalisadores utilizando Au, ambos os processos de preparação, seja pela deposição das NPAu sobre a UiO-66 ou pela impregnação sem o controle do tamanho de NP, levaram a alterações de algumas propriedades físico-químicas dos catalisadores. Inicialmente, foi possível notar diferenças na área específica, conforme mostrado na **Tabela 1**.

**Tabela 1.** Propriedades texturais de catalisadores UiO-66 e Au(NP)/UiO-66).

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
|  | **SBET****(m2/g)a** | **D****(Å)b** | **VTOTAL****(cm3/g)c** | **VMicroporos****(cm3/g)c** |
| **UiO-66** | 1538 | 7,872 | 0,604 | 0,594 |
| **Au(NP)/UiO-66** | 1347 | 7,870 | 0,534 | 0,520 |
| **Au/UiO-66** | 1274 | 7,868 | 0,520 | 0,502 |

**a.** Calculada pelo método BET; **b.** Calculado com base no volume total e área BET; **c.** Calculado com base na regra de Gurvich; **d.** Calculado pelo método Dubinin-Radushkevich.

É possível notar uma diminuição nos valores de áreas específicas do catalisador sintetizado com NP de Au e da MOF, muito provavelmente devido aos processos físicos e pelos quais o catalisador passa para ser sintetizado, somados à deposição de nanopartículas de Au na superfície da MOF. De fato, não é observada apenas a diminuição da área, mas também a diminuição dos volumes total de poros e de microporos. Observou-se também que quando não há um controle de tamanho de nanopartículas (Au/UiO-66) a perda de área é ainda maior (~17%), mostrando a importância do controle do tamanho de partícula em relação a superfície de contato disponível. Quanto ao diâmetro dos poros, pode-se dizer que não há mudanças significativas provocadas pela adição de partículas de Au com e sem tamanho controlado.



**Figura 1.** Difratogramas da MOF UiO-66 e do Au(NP)/UiO-66.

A avaliação estrutural da MOF e dos catalisadores com e sem o controle de nanopartículas foi feita por difração de raios X (Figura 1). Os difratogramas permitiram perceber que, apesar das alterações nas propriedades texturais, a deposição da fase metálica, por impregnação ou por deposição de nanopartículas, não afetou a estrutura da MOF mantendo sua identidade cristalográfica (COD ID: 4132633). No entanto, algumas alterações foram percebidas. Na MOF UiO-66 os picos relacionados aos planos (111) e (002) estão em 7,36° e 8,51°, respectivamente, no entanto ao adicionar NP de Au à estrutura, há um deslocamento do plano (111) para 7,29° e do (002) para 8,44° (Figura 1 – destaque), o que indica uma contração na célula unitária da MOF e sugere a inserção, na rede, das NP Au. Fenômeno distinto foi observado quando a preparação ocorreu por impregnação. Nesse caso, o deslocamento se deu para ângulos maiores, para 7,44° e 8,59°, mostrando uma ligeira expansão na rede. Além disso há um alargamento dos picos no catalisador com NP devido a entrada do Au0 na rede.

Os espectros de FTIR podem ser visualizados na **Figura 2.A** e mostram a presença de bandas características das ligações da rede cristalina da MOF.



**Figura 2.** Espetros FTIR da MOF UiO-66 e do Au(NP)/UiO-66 entre **A.** 500 e 2000 cm-1 e entre **B.** 500 e 1000 cm-1.

A banda em torno de 550 cm-1 é devido às vibrações do estiramento da ligação Zr-(OC) do Zr6O4(OH)4(CO2)12. Também foram observadas bandas dos modos vibracionais de O-H, C-H e Zr-O . Entre 710 e 810 cm-1 são registradas as vibrações referentes às ligações C-H, estiramento C=C e O-C-O do ácido tereftálico. A pequena banda em aproximadamente 1500 cm-1 em todas as amostras pode estar associada à vibração da ligação C=C do anel benzênico. Aquelas em 1575 e 1390 cm-1 são devido ao estiramento simétrico e assimétrico, respectivamente, da ligação O-C-O do ácido tereftálico usado como linker. Já as bandas em 1507 e 1017 cm-1 podem ser atribuídas à coordenação do ácido tereftálico com o Zr. Por fim, a banda em 1658 cm-1 se deve às vibrações de estiramento assimétrico C=O.

 Também foi possível notar no espectro de FTIR algumas diferenças quanto à composição química da MOF. Vale lembrar que não há alterações nas bandas características do material, porém, há surgimento de novas bandas entre 680 e 750 cm-1 (**Figura 2.B**), o que pode indicar a presença de Au na rede, seja com a sua entrada nos defeitos da MOF ou por troca de nodo metálico (*íon-exchange*) conforme já sugerido com base nos difratogramas.A análise termogravimétrica permitiu observar que, a MOF possui alta resistência térmica, decompondo-se em 563 °C. Por outro lado, ao incorporar partículas de Au à estrutura, nota-se uma diferença na temperatura de decomposição do esqueleto orgânico, aumentando esta resistência para cerca de 570 °C, seja controlando ou não o tamanho de nanopartículas. Esses resultados indicam que o uso destes catalisadores em processos de conversão de CO2 pode ser viável dado que ocorre entre 200 e 250 °C (2-4).

.

## Conclusões

A síntese de catalisador à base de nanopartículas de Au para conversão de CO2 se mostrou satisfatória do ponto de vista físico, uma vez que, não ocorrem mudanças físicas significativas após os processos pós sintéticos tanto do ponto de vista estrutural como do de composição química, revelando a estabilidade da MOF a tais processos. Além disso, a interação das NP com a MOF se mostra vantajosa por aumentar sua resistência térmica, pois a interação entre as NP de Au e a MOF faz com que o esqueleto orgânico seja decomposto mais dificilmente.

Agradecimentos

À FAPESP (2016/05006-5, 2018/01258-5 e 2021/12342-0), ao CNPq (404843/2018-2 e 312288/2019-0), à CAPES, ao PPG-CTQ/UFABC, à Central Multiusuário da Universidade Federal do ABC (CEM-UFABC) e ao MCTI/SisNANO/INT-CENANO-CNPq (Proc.442604/2019-0).

## Referências

1. LIPPI, R. et al., *Journal of Materials Chemistry A*, **2017** *5*, 25, 12990–12997;
2. AHLERS, S. J. et al. *ChemSusChem*, **2014**, 1–10;
3. AHLERS, S. J. et al. *Catalysis Today*, **2015**;
4. HEYL, D. et al. *ChemSusChem*, **2019**, *12*, 651–660;
5. MAVLYANKARIEV, S. A. et al. *ACS Catalysis*, **2016** *6*, 5, 3317–3325;
6. XIE, Z.; GOMEZ, E.; CHEN, J. G. *AIChE Journal*, **2021**, *67*, 5, 1–11;
7. SHI, Y. et al. *Springer International Publishing*, **2020**. *378;*
8. HUANG, J. et al. *ACS Applied Materials and Interfaces*, **2019**, *11*, 36, 33263–33272;
9. KATZ, M. J. et al. *Chemical Communications*, **2013**, *49*, 82, 9449–9451.