

Preparação de nanopartículas de cobre e ouro suportadas em TiO₂ para uso como catalisador na oxidação preferencial de CO em misturas ricas em hidrogênio (CO-PROX)

Catarine Santos Lopes Alencar^{1*}, Ana Rita Noborikawa Paiva¹, Jorge Moreira Vaz¹, Estevam Vitorio Spinacé¹

¹ Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-CNEN/SP, Av. Prof. Lineu Prestes, 2242, Cidade Universitária, 05508-900, São Paulo, SP, Brasil.

*e-mail do autor: cslalencar@usp.br

Resumo-Abstract

RESUMO - Os catalisadores Au/TiO₂ têm apresentado boa atividade e seletividade para a reação de oxidação preferencial de monóxido de carbono em misturas ricas em hidrogênio (CO-PROX). É proposto um catalisador contendo os metais Au e Cu (CuAu/TiO₂) que será preparado por meio de redução química de forma simultânea de ambos os metais, utilizando borohidreto de sódio como agente redutor. Realizou-se também a síntese de catalisadores monometálicos de Cu/TiO₂ e Au/TiO₂ sob as mesmas condições e os resultados foram comparados. Os catalisadores foram caracterizados por Difração de Raios X (DRX), Energia Dispersiva de Raios X (EDX), Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) e Redução por temperatura programada (TPR). O catalisador CuAu/TiO₂ apresentou melhor atividade catalítica para a reação CO-PROX se comparado aos seus respectivos catalisadores monometálicos.

Palavras-chave: reação CO-PROX, redução química, catalisador CuAu/TiO₂.

ABSTRACT - Au/TiO₂ catalysts have been shown good activities and selectivity for the preferential oxidation of carbon monoxide in hydrogen-rich mixtures (CO-PROX). A catalyst containing the metals Au and Cu (CuAu/TiO₂) is proposed which will be prepared by means of simultaneous chemical reduction of both metals using sodium borohydride as reducing agent. The catalysts were characterized by X-ray diffraction (XRD), X-ray Dispersive Energy (EDX), Transmission Electron Microscopy (TEM) and Programmed Temperature Reduction (TPR). The synthesis of monometallic catalysts Cu/TiO₂ and Au/TiO₂ was also carried out under the same conditions and the results were compared. The catalysts CuAu/TiO₂ exhibited better catalytic activity for the CO-PROX reaction when compared to their respective monometallic catalysts.

Keywords: CO-PROX reaction, chemical reduction, CuAu/TiO₂ catalyst.

Introdução

O gás hidrogênio é produzido predominantemente através da combinação da reação de reforma a vapor do metano e reação de deslocamento gás-água (*shift*) que resulta em uma mistura rica em hidrogênio contendo cerca de 1% de CO, o que não é aceitável para aplicação em Células a Combustível de Membrana Trocadora de Prótons (Proton Exchange Membrane Fuel Cell- PEMFC), pois o CO adsorve-se fortemente sobre a superfície dos catalisadores de platina, comumente empregados na célula, bloqueando os sítios ativos e impedindo o funcionamento da mesma [1]. Conforme Mishra e Prasad [2] deve-se reduzir o teor de CO para valores próximos de 10 ppm e para tanto faz-se necessária a purificação do H₂.

Um processo que tem sido considerado bastante promissor é a oxidação preferencial de CO em misturas ricas em H₂ (reação CO-PROX), pois quando comparado aos

processos de metanação do CO e de adsorção seletiva pode-se reduzir drasticamente as perdas energéticas e de hidrogênio [2,3]. Nesta reação o CO reage com o O₂ gerando CO₂, representada pela Equação 1. Ou seja, a reação que deve ocorrer é apenas a geração de CO₂ (Equação 2). Para que a reação ocorra com mais eficiência é necessário o uso de um catalisador que seja seletivo a essa reação, pois também existe a reação indesejada, de formação de água (Equação 3).



Os catalisadores Au/TiO₂ têm apresentado boa atividade e seletividade na reação CO-PROX na faixa de temperatura entre 20°C e 80°C [4]; entretanto, para apresentar boa atividade as nanopartículas de Au devem apresentar



tamanhos menores que 5 nm, o que pode ser obtido somente utilizando métodos adequados de preparação [5,6]. Sangeetha et al [7] preparou catalisadores contendo nanopartículas de Au (1% em massa Au) suportadas em $\text{CuO}_x\text{-TiO}_2$ ($\text{CuO}_x = 1$ e 10% em massa) preparados por impregnação de nitrato de cobre em TiO_2 (Degussa P25) e calcinação a 350°C. A deposição das nanopartículas de Au foi efetuada pelo método de deposição-precipitação obtendo-se tamanhos de partículas da ordem de 2,5 nm. Os catalisadores resultantes $\text{Au/CuO}_x\text{-TiO}_2$ apresentaram mais ativos que o catalisador Au/TiO_2 com conversões de CO próximas a 100% e seletividades a CO_2 entre 60 e 80% na faixa de 50°C a 100°C. Recentemente, preparamos nanopartículas de Au em solução utilizando citrato de sódio como agente estabilizante e borohidreto de sódio como agente redutor. Em uma etapa posterior suportamos estas nanopartículas em TiO_2 . O catalisador Au/TiO_2 (1% em massa Au) obtido apresentou tamanho médio de partículas de 4 nm e conversão de CO de 99,5% e seletividade a CO_2 de 45% a 45°C [5].

Neste trabalho preparamos catalisadores Au/TiO_2 , Cu/TiO_2 e AuCu/TiO_2 em uma única etapa por meio da redução dos íons Au^{+3} e Cu^{+2} com borohidreto de sódio na presença do suporte de TiO_2 . Os catalisadores foram caracterizados e testados na reação CO-PROX.

Experimental

Síntese de catalisador Au/TiO_2 (0,5% massa Au)

Foi preparada uma suspensão contendo 346,5 mg de TiO_2 (P25 Evonik) e 45 mL de água deionizada. Depois foram adicionados $3,08 \times 10^{-4}$ L de ácido tetracloroáurico (HAuCl_4) de concentração $2,88 \times 10^{-2}$ mol L^{-1} e manteve-se em agitação para homogeneização dos reagentes por cerca de 10 min, e por fim adicionou-se $2,02 \times 10^{-4}$ L de NaBH_4 ($2,643 \times 10^{-1}$ mol L^{-1}). O sólido resultante permaneceu sob agitação por 24h. Após, foi centrifugado, lavado com água em excesso e seco a 70°C.

Síntese de catalisador Cu/TiO_2 (0,5 % massa de Cu)

O procedimento foi semelhante ao descrito acima, porém utilizando o precursor de Cu: $2,75 \times 10^{-4}$ L de solução de nitrato de cobre II ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$) (1×10^{-1} mol L^{-1}).

Síntese catalisador CuAu/TiO_2 (0,5% Au e 0,5% Cu em massa)

Preparou-se uma suspensão de TiO_2 em água deionizada. Adicionou-se $3,08 \times 10^{-4}$ L de solução de HAuCl_4 de concentração $2,88 \times 10^{-2}$ mol L^{-1} e $2,75 \times 10^{-4}$ L de solução de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ (1×10^{-1} mol L^{-1}). Deixou-se sob agitação e homogeneização por cerca de 10 min. Decorrido esse período foi adicionado um volume de $5,14 \times 10^{-4}$ L de NaBH_4 ($2,643 \times 10^{-1}$ mol L^{-1}) à mistura. O sólido resultante foi centrifugado, lavado e seco como descrito anteriormente.

Caracterizações

Para a caracterização dos catalisadores foram realizadas análises de: Energia Dispersiva de Raios X (EDX), Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), Difração de Raios X (DRX), Redução por temperatura programada (TPR).

A técnica de EDX foi realizada em Microscópio de Varredura Philips, modelo XL30 com feixe de elétrons de 20 kV equipado com micro analisador EDAX modelo DX-4, a MET foi realizada em Microscópio Eletrônico de Transmissão marca JEOL, modelo JEM-2100 (200 kV) e a técnica de DRX em Difrátômetro da marca Rigaku, modelo Multiflex, com monocromador de grafite, fonte de radiação de $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 1,5418\text{Å}$) com varredura de 2θ entre 20° e 90°, com passo de 0,05° e tempo por passo de 4s. Para o teste de TPR foram adicionados 50 mg de catalisador em um reator de quartzo que foi posicionado no interior de um forno elétrico e o consumo de H_2 foi medido por meio de um detector de condutividade térmica (TCD). O reator foi aquecido até temperatura de 750°C com rampa de 10°C min^{-1} e o gás 10% de H_2 em N_2 foi alimentado a uma vazão de 30 mL min^{-1} .

Teste Catalítico

A avaliação catalítica dos catalisadores foi realizada em um reator de leito fixo (tubo em U) na faixa de temperatura entre 25°C e 150°C. O gás contendo 1% mol de CO e 99% mol de H_2 misturado com o O_2 de modo a atingir razão volumétrica O_2/CO igual a 1. Foi utilizado um fluxo total dessa mistura de gases de 25 mL min^{-1} e massa do catalisador no leito catalítico de 100 mg. Desse modo a velocidade espacial foi de 15000 mL $\text{g}_{\text{cat}}^{-1} \text{h}^{-1}$. Os produtos obtidos foram analisados por cromatografia a gás (CG) e quantificados usando curvas de calibração. Para avaliar o desempenho da amostra de cada catalisador foi calculada a conversão de CO, o consumo de O_2 e a seletividade a CO_2 de acordo com as equações 4-6:

$$\text{Conversão CO: } \frac{([\text{CO}]_i - [\text{CO}]_f) \times 100}{[\text{CO}]_i} \quad (4)$$

$$\text{Consumo O}_2: \frac{([\text{O}_2]_i - [\text{O}_2]_f) \times 100}{[\text{O}_2]_i} \quad (5)$$

$$\text{Seletividade a CO}_2: \frac{0,5 \times [\text{CO}_2]_f \times 100}{([\text{O}_2]_i - [\text{O}_2]_f)} \quad (6)$$

Resultados e Discussão

A análise por EDX mostrou que as quantidades de Au e Cu presentes em todos os catalisadores encontram-se próximas aos valores nominais (Tabela 1).

Tabela 1. Resultados EDS para catalisadores Au/TiO₂, Cu/TiO₂ e CuAu/TiO₂.

Catalisador	%EDS (massa)		
	Au	Cu	TiO ₂
Au/TiO ₂	0,38	0	99,62
Cu/TiO ₂	0	0,83	99,17
CuAu/TiO ₂	0,33	0,69	98,98

Por meio da técnica de microscopia eletrônica de transmissão foi possível determinar o tamanho médio das nanopartículas. O catalisador Au/TiO₂ (Figura 1) apresentou tamanho médio partículas de $4,6 \pm 1,4$ nm. Não foi possível observar as nanopartículas de Cu no catalisador Cu/TiO₂ devido à falta de contraste entre Cu e Ti [8]. O catalisador CuAu/TiO₂ (Figura 2) apresentou nanopartículas com tamanho médio de $2,9 \pm 0,7$ nm.

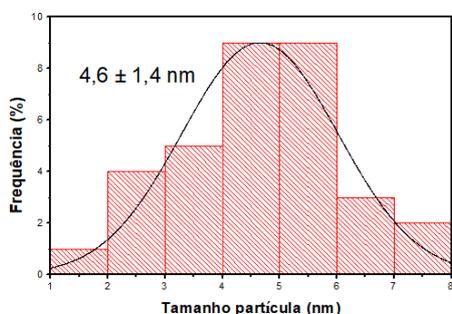
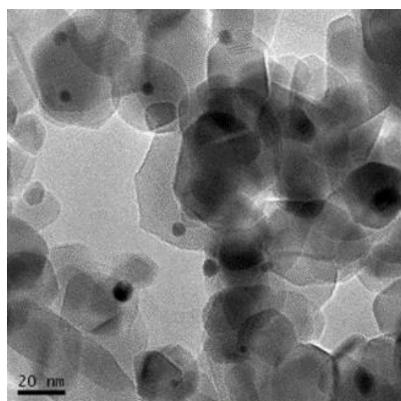


Figura 1. Micrografia eletrônica de transmissão e histograma do catalisador Au/TiO₂.

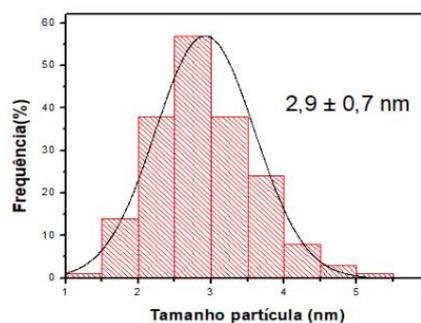
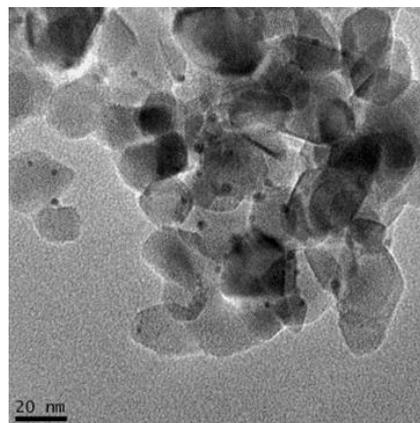


Figura 2. Micrografia eletrônica de transmissão e histograma do catalisador CuAu/TiO₂.

De acordo com os resultados de DRX (Figura 3) é possível visualizar os picos referentes a estrutura tetragonal do TiO₂ P25, que possui 75% de fase anatase com 2θ : 25,23°, 37,72°, 47,89°, 53,77°, 62,51° correspondente aos planos (101), (004), (200), (105), (204) e 25% rutilo com 2θ : 27,45°, 36,10° e 54,36° que correspondem aos planos (110), (101), (211). Os metais Cu e Au apresentam estrutura cúbica de face centrada (CFC) onde os planos que difratam são os (111), (200), (220) que correspondem a 2θ : 43,24°; 50,35°; 73,96° para o Cu (#PDF 4-784) e 38,17°; 44,37°; 64,55° para o Au (#PDF 4-836). Nos difratogramas não foi possível observar a presença dos picos relativos ao Cu e ao Au, o que pode ser associado a baixa concentração destes metais nos catalisadores e/ou devido ao diâmetro médio dos cristalitos com tamanhos inferiores a 5 nm [9]. Isto resulta em picos de baixa intensidade e alargados que na presença de picos cristalinos bem definidos e de alta intensidade do suporte TiO₂ dificultam a sua identificação.

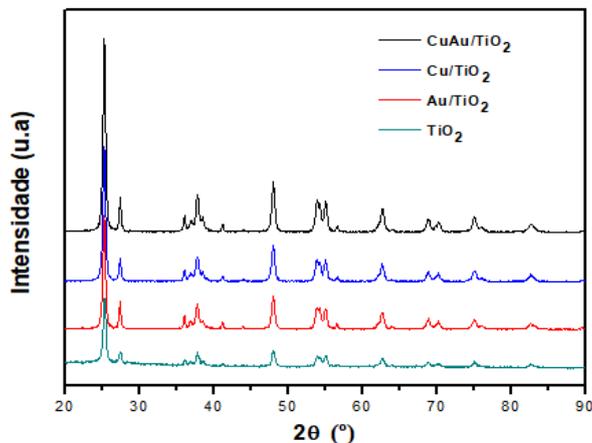


Figura 3. Difratograma catalisadores Cu/TiO₂, Au/TiO₂ e CuAu/TiO₂ e do suporte de TiO₂.

Os perfis de TPR para o suporte TiO₂ e para os catalisadores são mostrados na Figura 4. O suporte TiO₂ (P25) praticamente não exibe picos de redução, conforme já descrito na literatura [10]. Para o catalisador Au/TiO₂ não foram observados picos em temperaturas menores que 300°C, enquanto que para os catalisadores Cu/TiO₂ e CuAu/TiO₂ observa-se um pico intenso nesta região. O catalisador Cu/TiO₂ apresenta o pico ao redor de 200°C, o qual refere-se à redução do CuO para Cu⁰ [11,12]. Para o catalisador CuAu/TiO₂ este pico ocorre em uma temperatura menor a 150°C, o que pode ser atribuído a presença do Au neste catalisador [13].

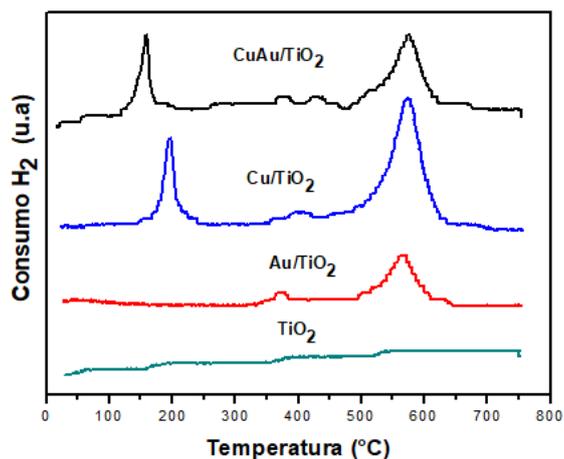


Figura 4. TPR referente aos catalisadores CuAu/TiO₂, Au/TiO₂ e Cu/TiO₂ e o TiO₂ puro.

Estes resultados sugerem que os catalisadores preparados por esta metodologia apresentam a maior parte do Au na forma metálica, enquanto que a maior parte do Cu encontra-se na forma de óxido. Além disso, observa-se que os catalisadores preparados com Cu e/ou Au apresentam em comum pequenos picos na região entre 350°C e 500°C e um pico de maior intensidade em aproximadamente 550°C, o que provavelmente possa ser atribuído a redução de espécies resultante de diferentes interações entre os metais e o suporte de TiO₂.

Os testes catalíticos são mostrados na Figuras 5 e 6. O catalisador Cu/TiO₂ apresentou uma baixa conversão de CO (menor que 10%) entre 20°C e 100°C atingindo 22,7% de conversão de CO e 29% de seletividade a CO₂ em 150°C. O catalisador Au/TiO₂ um máximo de conversão de CO (63%) a 75°C, no entanto a seletividade a CO₂ apresentou valores menores que 40% em toda faixa de temperatura estudada. O catalisador CuAu/TiO₂ apresentou o melhor desempenho. A 50°C já se observa uma conversão de CO de 72,6% e uma seletividade a CO₂ de 94%. Na faixa entre 75°C e 100°C a conversão atinge quase 100% e os valores de seletividade a CO₂ permanecem na faixa entre 67,4 e 47,1%. Acima de 100°C conversão a CO e a seletividade a CO₂ diminuem fortemente.

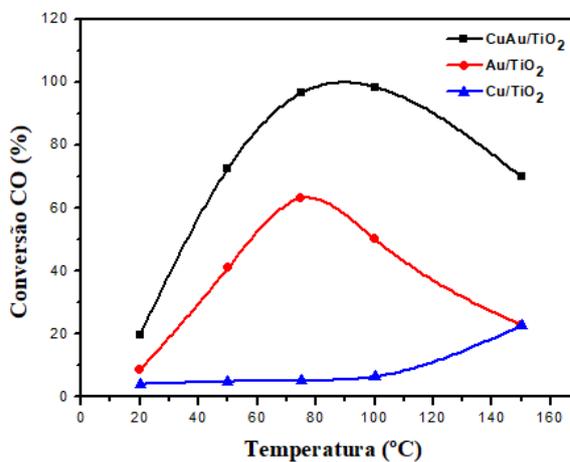


Figura 5. Conversão de CO em catalisadores de CuAu/TiO₂, Au/TiO₂ e Cu/TiO₂.

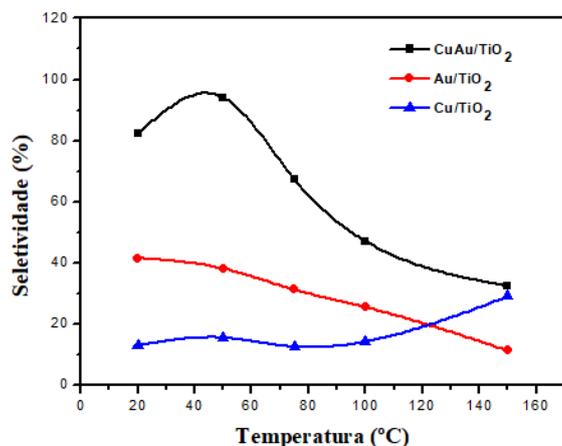


Figura 6. Seletividade em CO₂ em catalisadores de CuAu/TiO₂, Au/TiO₂ e Cu/TiO₂.

Os testes catalíticos mostraram que o catalisador CuAu/TiO₂ apresenta melhores conversões de CO e seletividades a CO₂ que os catalisadores Au/TiO₂ e Cu/TiO₂ em toda a faixa de temperatura estudada. Resultados similares são descritos por Sangeetha, et al [7] utilizando como catalisador nanopartículas de Au suportadas em CuO_x-TiO₂. Os catalisadores contendo Au e Cu apresentaram-se também mais ativos e seletivos que os catalisadores contendo apenas Au ou Cu, com conversões de CO próximas a 100% e seletividades a CO₂ entre 60 e 80% na faixa de 50°C a 100°C. Wang, et al [14] atribuiu a melhor atividade de catalisadores bimetálicos AuCu na oxidação de CO a presença de espécies de Au e CuO, onde o CuO doa oxigênio para a conversão de CO por meio do mecanismo de Mars-van Krevelen.

Conclusões

O catalisador CuAu/TiO₂ foi preparado por uma metodologia bastante simples envolvendo apenas uma única etapa de síntese. O catalisador apresentou-se bastante ativo e seletivo com conversões a CO próximas a 100% e seletividade a CO₂ entre 67% e 47% na faixa de temperatura entre 75°C e 100°C. Estudos estão sendo realizados com diferentes composições Cu: Au a fim de avaliar o efeito na reação CO-PROX.

Agradecimentos

A autora Catarine Santos Lopes Alencar agradece à CNEN pela bolsa de mestrado concedida. Os autores agradecem o apoio financeiro da FAPESP e SHELL Brasil

por meio do Centro de Pesquisa de Inovação de Gás (RCGI), organizado pela Universidade de São Paulo, à ANT (FAPESP Proc. 2014/50279-4). FAPESP / Shell Proc. no 2017/11937-4 (CINE), a FAPESP Proc. no 2014/09087-4 e 2018/04802-8 e ao CNPq Proc. no 304869/2016-3 pelo apoio financeiro e ao Centro de Ciência e Tecnologia dos Materiais (CCTM) - IPEN-CNEN/SP pelas análises de MET.

Referências

1. Q. Li; R. He; J-A. Gao; J. O. Jensen; N. J. Bjerrum, *Journal of The Electrochemical Society*. **2003**, 150, 1599-1605.
2. A. Mishra; R. Prasad. *Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis*. **2011**, 6, 1-14.
3. J. Saavedra; T. Whittaker; Z. Chen; C.J. Pursell; R.M. Rioux; B.D. Chandler, *Nature Chemistry*. **2016**, 8, 584-589.
4. K. Liu; A. Wang; T. Zhang, *ACS Catalysis*. **2012**, 2, 1165-1178.
5. G.B. Leal; L. Ciotti; B.N. Watacabe; D.C.L. da Silva; R.M. Antoniassi; J.C.M. Silva; M. Linardi; R. Giudicci; J.M. Vaz; E.V. Spinacé, *Catalysis Communications*. **2018**, 116, 38-42.
6. C. Galletti; S. Fiorot; S. Specchia; G. Saracco; V. Specchia, *Chemical Engineering Journal*. **2007**, 134, 45-50.
7. P. Sangeetha, B. Zhao, Y. Chen, *Ind. Eng. Chem.* **2010**, 49, 2096-2102.
8. A. Sandoval, C. Louis, R. Zanella, *Applied Catalysis B: Environmental*. **2013**, 140-141, 363-377.
9. Y-F. Yang; P. Sangeetha, Y-W. Chen, *International Journal of Hydrogen Energy*. **2009**, 34, 8912-8920.
10. J. Li; G. Lu; G. Wu; D. Mao; Y. Guo; Y. Wang; Y. Guoa, *Catal. Sci. Technol.* **2014**, 4, 1268-1275.
11. K. Li; Y. Wang; S. Wang; B. Zhu; S. Zhang; W. Huang; S. Wu, *Journal of Natural Gas Chemistry*. **2009**, 18, 449-452.
12. J. Xiaoyuan; L. Guanglie; Z. Renxian; M. Jianxin; C. Yua; Z. Xiaoming, *Appl. Surf. Sci.* **2001**, 173, 208-220.
13. F.C. Duh, D.S. Lee, Y.W. Chen, *Modern Research in Catalysis*. **2013**, 2, 1-8.
14. A Wang; X.Y. Liu; C-Y. Mou; T. Zhang, *Journal of Catalysis*, **2013**, 308, 258-271.