

## Preparação de nanopartículas de cobre e ouro suportadas em TiO<sub>2</sub> para uso como catalisador na oxidação preferencial de CO em misturas ricas em hidrogênio (CO-PROX)

Catarine Santos Lopes Alencar<sup>1\*</sup>, Ana Rita Noborikawa Paiva<sup>1</sup>, Jorge Moreira Vaz<sup>1</sup>, Estevam Vitorio Spinacé<sup>1</sup>

<sup>1</sup> 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/TiO<sub>2</sub> 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/TiO<sub>2</sub>) 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/TiO<sub>2</sub> e Au/TiO<sub>2</sub> 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/TiO<sub>2</sub> 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/TiO<sub>2</sub>.

**ABSTRACT** - Au/TiO<sub>2</sub> 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/TiO<sub>2</sub>) 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/TiO<sub>2</sub> and Au/TiO<sub>2</sub> was also carried out under the same conditions and the results were compared. The catalysts CuAu/TiO<sub>2</sub> exhibited better catalytic activity for the CO-PROX reaction when compared to their respective monometallic catalysts.

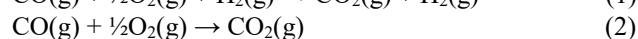
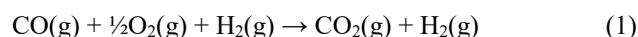
*Keywords:* CO-PROX reaction, chemical reduction, CuAu/TiO<sub>2</sub> catalyst.

### 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 H<sub>2</sub>.

Um processo que tem sido considerado bastante promissor é a oxidação preferencial de CO em misturas ricas em H<sub>2</sub> (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 O<sub>2</sub> gerando CO<sub>2</sub>, representada pela Equação 1. Ou seja, a reação que deve ocorrer é apenas a geração de CO<sub>2</sub> (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/TiO<sub>2</sub> 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  $\text{TiO}_2$  (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  $\text{Au/TiO}_2$  com conversões de CO próximas a 100% e seletividades a  $\text{CO}_2$  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  $\text{TiO}_2$ . O catalisador  $\text{Au/TiO}_2$  (1% em massa Au) obtido apresentou tamanho médio de partículas de 4 nm e conversão de CO de 99,5% e seletividade a  $\text{CO}_2$  de 45% a 45°C [5].

Neste trabalho preparamos catalisadores  $\text{Au/TiO}_2$ ,  $\text{Cu/TiO}_2$  e  $\text{AuCu/TiO}_2$  em uma única etapa por meio da redução dos íons  $\text{Au}^{+3}$  e  $\text{Cu}^{+2}$  com borohidreto de sódio na presença do suporte de  $\text{TiO}_2$ . Os catalisadores foram caracterizados e testados na reação CO-PROX.

## Experimental

### Síntese de catalisador $\text{Au/TiO}_2$ (0,5% massa Au)

Foi preparada uma suspensão contendo 346,5 mg de  $\text{TiO}_2$  (P25 Evonik) e 45 mL de água deionizada. Depois foram adicionados  $3,08 \times 10^{-4}$  L de ácido tetracloroáurico ( $\text{HAuCl}_4$ ) de concentração  $2,88 \times 10^{-2}$  mol  $\text{L}^{-1}$  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  $\text{NaBH}_4$  ( $2,643 \times 10^{-1}$  mol  $\text{L}^{-1}$ ). O sólido resultante permaneceu sob agitação por 24h. Após, foi centrifugado, lavado com água em excesso e seco a 70°C.

### Síntese de catalisador $\text{Cu/TiO}_2$ (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 ( $\text{Cu(NO}_3)_2$ ) ( $1 \times 10^{-1}$  mol  $\text{L}^{-1}$ ).

### Síntese catalisador $\text{CuAu/TiO}_2$ (0,5% Au e 0,5% Cu em massa)

Preparou-se uma suspensão de  $\text{TiO}_2$  em água deionizada. Adicionou-se  $3,08 \times 10^{-4}$  L de solução de  $\text{HAuCl}_4$  de concentração  $2,88 \times 10^{-2}$  mol  $\text{L}^{-1}$  e  $2,75 \times 10^{-4}$  L de solução de  $\text{Cu(NO}_3)_2$  ( $1 \times 10^{-1}$  mol  $\text{L}^{-1}$ ). 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  $\text{NaBH}_4$  ( $2,643 \times 10^{-1}$  mol  $\text{L}^{-1}$ ) 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  $2\theta$  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  $\text{H}_2$  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  $\text{min}^{-1}$  e o gás 10% de  $\text{H}_2$  em  $\text{N}_2$  foi alimentado a uma vazão de 30 mL  $\text{min}^{-1}$ .

### 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  $\text{H}_2$  misturado com o  $\text{O}_2$  de modo a atingir razão volumétrica  $\text{O}_2/\text{CO}$  igual a 1. Foi utilizado um fluxo total dessa mistura de gases de 25 mL  $\text{min}^{-1}$  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  $\text{O}_2$  e a seletividade a  $\text{CO}_2$  de acordo com as equações 4-6:

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

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

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

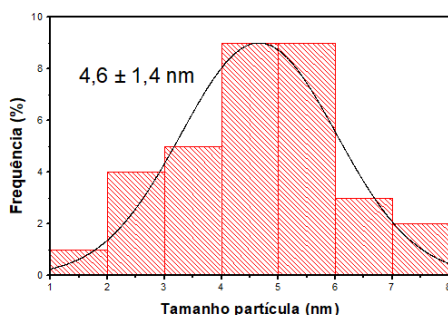
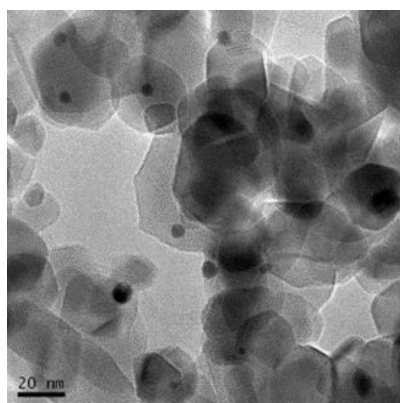
## Resultados e Discussão

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).

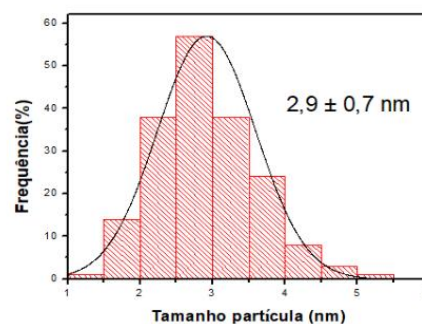
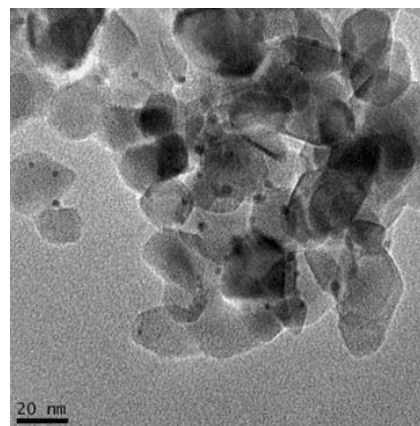
**Tabela 1.** Resultados EDS para catalisadores Au/TiO<sub>2</sub>, Cu/TiO<sub>2</sub> e CuAu/TiO<sub>2</sub>.

Catalisador	%EDS (massa)		
	Au	Cu	TiO <sub>2</sub>
Au/TiO <sub>2</sub>	0,38	0	99,62
Cu/TiO <sub>2</sub>	0	0,83	99,17
CuAu/TiO <sub>2</sub>	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/TiO<sub>2</sub> (Figura 1) apresentou tamanho médio partículas de  $4,6 \pm 1,4$  nm. Não foi possível observar as nanopartículas de Cu no catalisador Cu/TiO<sub>2</sub> devido à falta de contraste entre Cu e Ti [8]. O catalisador CuAu/TiO<sub>2</sub> (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/TiO<sub>2</sub>.



**Figura 2.** Micrografia eletrônica de transmissão e histograma do catalisador CuAu/TiO<sub>2</sub>.

De acordo com os resultados de DRX (Figura 3) é possível visualizar os picos referentes a estrutura tetragonal do TiO<sub>2</sub> P25, que possui 75% de fase anatase com  $2\theta$ : 25,23°, 37,72°, 47,89°, 53,77°, 62,51° correspondente aos planos (101), (004), (200), (105), (204) e 25% rutilo com  $2\theta$ : 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  $2\theta$ : 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 cristallitos 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 TiO<sub>2</sub> dificultam a sua identificação.

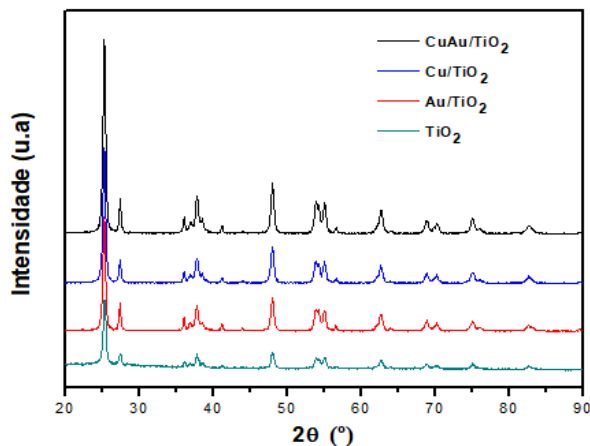


Figura 3. Difratograma catalisadores Cu/TiO<sub>2</sub>, Au/TiO<sub>2</sub> e CuAu/TiO<sub>2</sub> e do suporte de TiO<sub>2</sub>.

Os perfis de TPR para o suporte TiO<sub>2</sub> e para os catalisadores são mostrados na Figura 4. O suporte TiO<sub>2</sub> (P25) praticamente não exibe picos de redução, conforme já descrito na literatura [10]. Para o catalisador Au/TiO<sub>2</sub> não foram observados picos em temperaturas menores que 300°C, enquanto que para os catalisadores Cu/TiO<sub>2</sub> e CuAu/TiO<sub>2</sub> observa-se um pico intenso nesta região. O catalisador Cu/TiO<sub>2</sub> apresenta o pico ao redor de 200°C, o qual refere-se à redução do CuO para Cu<sup>0</sup> [11,12]. Para o catalisador CuAu/TiO<sub>2</sub> este pico ocorre em uma temperatura menor a 150°C, o que pode ser atribuído a presença do Au neste catalisador [13].

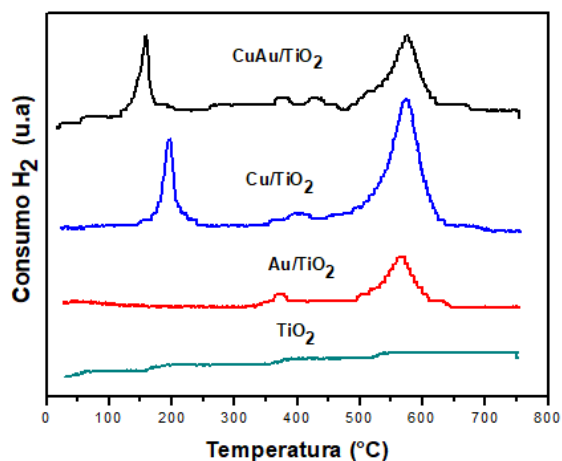


Figura 4. TPR referente aos catalisadores CuAu/TiO<sub>2</sub>, Au/TiO<sub>2</sub> e Cu/TiO<sub>2</sub> e o TiO<sub>2</sub> puro.

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 TiO<sub>2</sub>.

Os testes catalíticos são mostrados na Figuras 5 e 6. O catalisador Cu/TiO<sub>2</sub> 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 CO<sub>2</sub> em 150°C. O catalisador Au/TiO<sub>2</sub> um máximo de conversão de CO (63%) a 75°C, no entanto a seletividade a CO<sub>2</sub> apresentou valores menores que 40% em toda faixa de temperatura estudada. O catalisador CuAu/TiO<sub>2</sub> apresentou o melhor desempenho. A 50°C já se observa uma conversão de CO de 72,6% e uma seletividade a CO<sub>2</sub> de 94%. Na faixa entre 75°C e 100°C a conversão atinge quase 100% e os valores de seletividade a CO<sub>2</sub> permanecem na faixa entre 67,4 e 47,1%. Acima de 100°C conversão a CO e a seletividade a CO<sub>2</sub> diminuem fortemente.

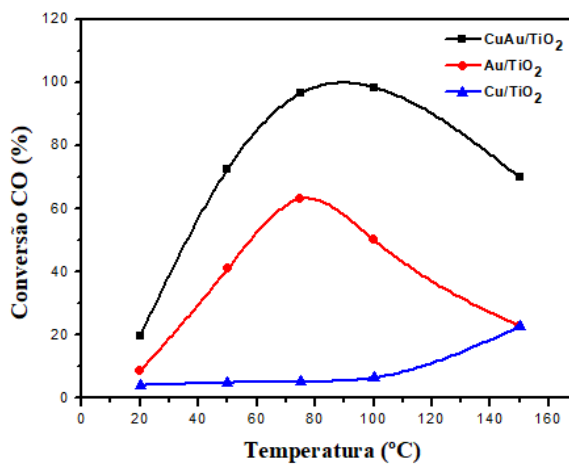
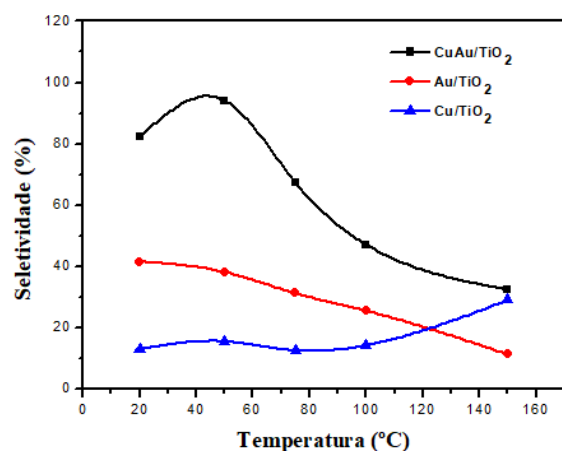


Figura 5. Conversão de CO em catalisadores de CuAu/TiO<sub>2</sub>, Au/TiO<sub>2</sub> e Cu/TiO<sub>2</sub>.



**Figura 6.** Seletividade em CO<sub>2</sub> em catalisadores de CuAu/TiO<sub>2</sub>, Au/TiO<sub>2</sub> e Cu/TiO<sub>2</sub>.

Os testes catalíticos mostraram que o catalisador CuAu/TiO<sub>2</sub> apresenta melhores conversões de CO e seletividades a CO<sub>2</sub> que os catalisadores Au/TiO<sub>2</sub> e Cu/TiO<sub>2</sub> 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<sub>x</sub>-TiO<sub>2</sub>. 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 CO<sub>2</sub> 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/TiO<sub>2</sub> 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 CO<sub>2</sub> 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.