INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Autarquia Associada à Universidade de São Paulo

**Preparação de catalisadores AuCu/TiO₂ por diferentes metodologias para
uso na reação de oxidação preferencial de monóxido de carbono**

CATARINE SANTOS LOPES ALENCAR

**Dissertação apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de
Mestre em Ciências na Área
de Tecnologia Nuclear - Materiais**

Orientador:
Prof. Dr. Estevam Vitorio Spinacé

São Paulo
2020

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Autarquia Associada à Universidade de São Paulo

**Preparação de catalisadores AuCu/TiO₂ por diferentes metodologias para
uso na reação de oxidação preferencial de monóxido de carbono**

Versão Corrigida

Versão Original disponível no IPEN

CATARINE SANTOS LOPES ALENCAR

**Dissertação apresentada como parte
dos requisitos para obtenção do Grau
de
Mestre em Ciências na Área
de Tecnologia Nuclear - Materiais**

**Orientador:
Prof. Dr. Estevam Vitorio Spinacé**

**São Paulo
2020**

Fonte de Financiamento: FAPESP, Cnpq, CNEN

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho,
para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte

Como citar:

ALENCAR, C. S. L. ***Preparação de catalisadores AuCu/TiO₂ por diferentes metodologias para uso na reação de oxidação preferencial de monóxido de carbono*** . 2020. 97 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-CNEN/SP, São Paulo. Disponível em: (data de consulta no formato: dd/mm/aaaa)

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de geração automática da Biblioteca IPEN/USP,
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Alencar, Catarine Santos Lopes
Preparação de catalisadores AuCu/TiO₂ por diferentes metodologias para uso na reação de oxidação preferencial de monóxido de carbono / Catarine Santos Lopes Alencar; orientador Estevam Vitorio Spinacé. -- São Paulo, 2020.
97 p.

Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Nuclear (Materiais) -- Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2020.

1. catalisadores AuCu/TiO₂. 2. reação CO-PROX. 3. boro-hidreto. 4. feixe de elétrons. I. Spinacé, Estevam Vitorio, orient. II. Título.

*Dedico esse trabalho aos meus pais e
minha irmã por sempre estarem presentes
e me apoiando em minhas escolhas.*

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer primeiramente a Deus por ter me guiado até aqui, me abençoando e me ajudando a não desistir.

Aos meus amados pais, Jacirema e Pedro que sempre me incentivaram a estudar e sempre estiveram comigo nos momentos alegres e também me aconselhando nos meus momentos de dúvida e insegurança.

À minha querida irmã, Gabriela, por estar sempre comigo me apoiando, por suas palavras de motivação e por ser minha melhor amiga.

Ao meu orientador, Dr. Estevam Vitorio Spinacé, pelo seu profissionalismo e eficiência, pela sua dedicação e paciência comigo durante todo o projeto.

Ao Dr. Jorge Moreira pela sua contribuição na parte experimental do meu trabalho, pelos seus conselhos e sua disponibilidade em ajudar sempre que precisei.

Aos meus queridos colegas do CCCH pela amizade, os momentos de descontração, pelo companheirismo, as risadas nos horários de almoço e pela parceria ao longo de todo esse período.

Ao Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais – CCTM, pelas análises de microscopia eletrônica de transmissão (MET) e difração de raios X (DRX).

Ao Centro de Tecnologia de radiações - CTR pelas irradiações dos meus catalisadores no acelerador de elétrons.

Ao Dr. Leonardo Gondim de Andrade e Silva e Elizabeth S. R. Somessari do CTR pela orientação e apoio ao uso do acelerador de elétrons.

Ao Centro de Células a Combustível e Hidrogênio – CCCH, por toda a infraestrutura concedida para que meu trabalho fosse realizado.

À CNEN pela bolsa de mestrado oferecida.

E a todos que de alguma forma contribuíram com o meu trabalho.

“A persistência é o caminho do êxito”

Charles Chaplin.

RESUMO

ALENCAR, Catarine. S. L. ***Preparação de catalisadores AuCu/TiO₂ por diferentes metodologias para uso na reação de oxidação preferencial de monóxido de carbono.*** 2020. 97 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN-CNEN/SP. São Paulo.

A reação de oxidação preferencial do CO em misturas ricas em H₂ (reação CO-PROX) tem sido considerada muito promissora para a purificação de H₂, reduzindo o CO para valores abaixo de 50 ppm, permitindo seu uso em células a combustível do tipo PEMFC (*Proton Exchange Membrane Fuel Cell*). Os catalisadores de nanopartículas de Au suportadas em TiO₂ (Au/TiO₂) têm mostrado boa atividade e seletividade para a reação CO-PROX na faixa de temperatura entre 20 °C e 80 °C; no entanto, a atividade catalítica depende fortemente do método de preparação. Além disso, a adição de Cu ao catalisador Au/TiO₂ pode aumentar a atividade e a seletividade da reação de CO-PROX. Neste trabalho, foram estudadas duas metodologias de síntese de catalisadores de nanopartículas de Au e Cu suportadas em TiO₂ (AuCu/TiO₂) utilizando boro-hidreto como agente redutor e utilizando feixe de elétrons. A etapa de redução por boro-hidreto foi feita por uma rota simples em que os íons Au³⁺ e Cu²⁺ dissolvidos em água foram reduzidos por boro-hidreto de sódio e suportados em TiO₂; foram preparados catalisadores com diferentes composições de Au e Cu. Na preparação utilizando feixe de elétrons, os íons Au³⁺ e Cu²⁺ foram dissolvidos em água/2-propanol e submetidos à irradiação na presença do suporte de TiO₂ a temperatura ambiente usando diferentes taxas de dose (kGy s⁻¹) e tempo de irradiação (s). Os catalisadores preparados por redução por boro-hidreto apresentaram nanopartículas com tamanhos na faixa de 3- 5 nm e uma boa dispersão no suporte, resultando em uma boa atividade catalítica. A adição de Cu ao catalisador Au/TiO₂ em determinadas proporções levou também a um aumento na conversão de CO e na seletividade a CO₂, comprovando que a adição de um segundo metal teve efeito promotor para a reação CO-PROX. Os catalisadores preparados por irradiação por feixe de elétrons apresentaram nanopartículas de tamanhos grandes (> 10 nm) e uma baixa dispersão no suporte, resultando em baixas conversões de CO e seletividade a CO₂.

Palavras-chave: catalisadores AuCu/TiO₂, reação CO-PROX, boro-hidreto, feixe de elétrons.

ABSTRACT

ALENCAR, Catarine. S. L. ***Preparation of AuCu/TiO₂ catalysts by different methodologies for preferential carbon monoxide oxidation.*** 2020. 97 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN-CNEN/SP. São Paulo.

The preferential oxidation of CO in H₂-rich mixtures (CO-PROX reaction) has been considered very promising for H₂ purification, reducing CO level below 50 ppm and allowing its use in Proton Exchange Membrane Fuel Cell (PEMFC). Au nanoparticles supported on TiO₂ (Au/TiO₂ catalysts) have been shown good activity and selectivity for CO-PROX reaction in the temperature range between 20 °C and 80 °C; however, the catalytic activity strongly depends on the preparation method. In addition, the addition of Cu to Au/TiO₂ catalyst could increase the activity and selectivity for CO-PROX reaction. In this work, AuCu/TiO₂ catalysts were prepared by two methodologies using borohydride as reducing agent and electron beam irradiation. Using the borohydride reduction method AuCu/TiO₂ catalysts with different compositions of Au and Cu were prepared in one-step synthesis where Au³⁺ and Cu²⁺ ions were dissolved in water and reduced using sodium borohydride in the presence of TiO₂ support. In a similar way, using electron beam irradiation, Au³⁺ and Cu²⁺ ions were dissolved in a water/2-propanol solution and irradiated in the presence of TiO₂ support at room temperature using different dose rates (kGy s⁻¹) and irradiation time (s). The catalysts prepared by borohydride reduction showed Au nanoparticles with sizes in the range of 3-5 nm and a good dispersion on TiO₂ support, resulting in a good catalytic activity. The addition of Cu to Au/TiO₂ catalyst in certain proportions increased CO conversion and CO₂ selectivity, proving that the addition of a second metal had a promoting effect for CO-PROX reaction. The catalysts prepared by electron beam irradiation showed large Au nanoparticles sizes (> 10 nm) and low dispersion on TiO₂ support resulting in low CO conversions and CO₂ selectivity.

Keywords: AuCu/TiO₂ catalysts, CO-PROX reaction, borohydride, electron beam.

LISTA DE TABELAS

Página

Tabela 1 - Composição dos catalisadores em (% em massa) e volume dos precursores de Au e Cu (em μL) adicionados para cada catalisador	35
Tabela 2 – Variações de: intensidade do feixe (mA), da taxa de dose (kGy s^{-1}), do tempo de irradiação (s) e a dose total (kGy) adotados na preparação dos catalisadores 0,5Au/TiO ₂ , 0,5Cu/TiO ₂ e 0,5Au0,5Cu/TiO ₂ por feixe de elétrons	37
Tabela 3 - Análise química elementar por EDX para os catalisadores por boro-hidreto	42
Tabela 4 - Análise elementar por EDX para os catalisadores 0,5Au/TiO ₂ por feixe de elétrons	61
Tabela 5 – Análise elementar por EDX para catalisadores 0,5Cu/TiO ₂ por feixe de elétrons	62
Tabela 6 – Análise elementar por EDX para catalisadores 0,5Au0,5Cu/TiO ₂ por feixe de elétrons.....	63

LISTA DE FIGURAS

	Página
Figura 1 - Esquema de funcionamento de uma célula a combustível PEMFC.....	19
Figura 2 - Esquema das etapas de conversão de CO para purificação de corrente de H ₂ para aplicação em célula a combustível PEMFC	23
Figura 3 - Esquema de efeito eletrônico resultante da forte interação metal-suporte (SMSI)	27
Figura 4 - Esquema dos possíveis mecanismos reacionais propostos para catalisadores de Au suportados: (a) Langmuir-Hinshelwood na superfície, (b) Langmuir-Hinshelwood na interface, (c) Mars-van Krevelen.....	29
Figura 5 - Esquema de preparação de catalisadores AuCu/TiO ₂ pela metodologia do boro-hidreto de sódio	36
Figura 6 - Esquema de preparação dos catalisadores AuCu/TiO ₂ , Au/TiO ₂ e Cu/TiO ₂ por feixe de elétrons (FE)	38
Figura 7 - Difractogramas de raios X para os catalisadores preparados por boro-hidreto: (a) 1Cu/TiO ₂ , (b) 0,1Au _{0,9} Cu/TiO ₂ , (c) 0,25Au _{0,75} Cu/TiO ₂ , (d) 0,5Au _{0,5} Cu/TiO ₂ , (e) 0,75Au _{0,25} Au/TiO ₂ , (f) 0,1Cu _{0,9} Au/TiO ₂ , (g) 1Au/TiO ₂	43
Figura 8 - Micrografia e histograma com o tamanho médio de partículas do catalisador Au/TiO ₂ por boro-hidreto de sódio.....	44
Figura 9 - Micrografia catalisador 1Cu/TiO ₂ por boro-hidreto de sódio.....	45
Figura 10 - Micrografia do suporte de TiO ₂ tratado com boro-hidreto de sódio.....	46
Figura 11 - Micrografia e histograma com tamanho médio de partículas (nm) em função da frequência relativa (%) do catalisador 0,1Au _{0,9} Cu/TiO ₂ por boro-hidreto de sódio.....	47
Figura 12 - Micrografia e histograma com tamanho médio de partículas (nm) em função da frequência relativa (%) do catalisador 0,25Au _{0,75} Cu/TiO ₂ por boro-hidreto de sódio.....	47
Figura 13 - Micrografia e histograma com tamanho médio de partículas (nm) em função da frequência relativa (%) do catalisador 0,5Au _{0,5} Cu/TiO ₂ por boro-hidreto de sódio.....	48
Figura 14 - Micrografia e histograma com tamanho médio de partículas (nm) em função da frequência relativa (%) do catalisador 0,75Au _{0,25} Cu/TiO ₂ por boro-hidreto de sódio.....	48

Figura 15 - Micrografia e histograma com tamanho médio de partículas (nm) em função da frequência relativa (%) do catalisador 0,9Au0,1Cu/TiO ₂ por boro-hidreto de sódio.....	49
Figura 16 - Imagem de HAADF-STEM, mapeamento por EDX e varredura de linha para catalisador 0,5Au0,5Cu/TiO ₂ por boro-hidreto de sódio	50
Figura 17 – Consumo de H ₂ (u.a) em função da temperatura para os catalisadores por boro-hidreto de sódio: (a) 1Cu/TiO ₂ ; (b) 0,1Au0,9Cu/TiO ₂ ; (c) 0,25Au0,75Cu/TiO ₂ ; (d) 0,5Au0,5Cu/TiO ₂ ; (e) 0,75Au0,25Cu/TiO ₂ ; (f) 0,9Au0,1Cu/TiO ₂ ; (g) 1Au/TiO ₂ e o suporte de TiO ₂ tratado com boro-hidreto de sódio (corrente reacional: 10%vol H ₂ e 90%vol N ₂ , vazão de 30 mL min ⁻¹)	51
Figura 18 - Conversão de CO (%) em função da temperatura (°C) para os catalisadores por boro-hidreto de sódio (corrente reacional: 1% CO, 1%O ₂ , 98% H ₂ , temperaturas variando de 20 °C, 50 °C, 75 °C, 100 °C e 150 °C com velocidade reacional de 1500 mL g _{cat} ⁻¹ h ⁻¹).....	53
Figura 19 - Seletividade a CO ₂ (%) em função da temperatura (°C) para catalisadores por boro-hidreto de sódio (corrente reacional: 1% CO, 1%O ₂ , 98% H ₂ , temperaturas variando de 20 °C, 50 °C, 75 °C, 100 °C e 150 °C com velocidade reacional de 1500 mL g _{cat} ⁻¹ h ⁻¹)	54
Figura 20 - Conversão de O ₂ (%) em função da temperatura (°C) para catalisadores por boro-hidreto (corrente reacional: 1% CO, 1%O ₂ , 98% H ₂ , temperaturas variando de 20 °C, 50 °C, 75 °C, 100 °C e 150 °C com velocidade reacional de 1500 mL g _{cat} ⁻¹ h ⁻¹).....	55
Figura 21 – Conversão de CO (%) e seletividade a CO ₂ (%) em função do tempo (h) para catalisador 0,5Au0,5Cu/TiO ₂ por boro-hidreto de sódio (corrente reacional: 1% CO, 1%O ₂ , 98% H ₂ , temperatura de 100 °C com velocidade reacional de 1500 mL g _{cat} ⁻¹ h ⁻¹ . Estabilidade por 24 h)	57
Figura 22 - Conversão de CO (%) em função da quantidade de Au (% massa) e do tamanho de partícula (nm) para os catalisadores por boro-hidreto de sódio a 75 °C.	58
Figura 23 - Difratogramas de raios X para os catalisadores 0,5Au/TiO ₂ por feixe de elétrons de acordo com a taxa de dose e dose total	64
Figura 24 - Difratogramas de raios X para os catalisadores 0,5Cu/TiO ₂ por feixe de elétrons de acordo com a taxa de dose e dose total	65

Figura 25 - Difratoogramas de raios X para os catalisadores 0,5Au0,5Cu/TiO ₂ por feixe de elétrons de acordo com a taxa de dose e dose total	66
Figura 26 - Micrografia e histograma com tamanho médio de partículas (nm) em função da frequência relativa (%) do catalisador A1 (taxa de dose: 1,6 kGy s ⁻¹ ; dose total: 144 kGy)	67
Figura 27 - Micrografia e histograma com tamanho médio de partículas (nm) em função da frequência relativa (%) dos catalisadores A2 (taxa de dose: 1,6 kGy s ⁻¹ ; dose total: 288 kGy)	67
Figura 28 - Micrografia e histograma com tamanho médio de partículas (nm) em função da frequência relativa (%) do catalisador A3 (taxa de dose: 8 kGy s ⁻¹ ; dose total: 144 kGy)	68
Figura 29 - Micrografia e histograma com tamanho médio de partículas (nm) em função da frequência relativa (%) do catalisador A4 (taxa de dose: 8 kGy s ⁻¹ ; dose total: 288 kGy)	68
Figura 30 - Micrografia e histograma com tamanho médio de partículas (nm) em função da frequência relativa (%) do catalisador A5 (taxa de dose: 8 kGy s ⁻¹ ; dose total: 576 kGy)	69
Figura 31 - Micrografia e histograma com tamanho médio de partículas (nm) em função da frequência relativa (%) do catalisador A6 (taxa de dose: 16 kGy s ⁻¹ ; dose total: 576 kGy)	69
Figura 32 - Micrografia e histograma com tamanho médio de partículas (nm) em função da frequência relativa (%) do catalisador A7 (taxa de dose: 32 kGy s ⁻¹ ; dose total: 576 kGy)	70
Figura 33 - Micrografia do catalisador C1 (taxa de dose: 1,6 kGy s ⁻¹ ; dose total: 144 kGy)	71
Figura 34 – Micrografia do catalisador C2 (taxa de dose: 1,6 kGy s ⁻¹ ; dose total: 288 kGy)	71
Figura 35 – Micrografia do catalisador C3 (taxa de dose: 8 kGy s ⁻¹ ; dose total: 144 kGy)	72
Figura 36 – Micrografia do catalisador C4 (taxa de dose: 8 kGy s ⁻¹ ; dose total: 288 kGy)	72
Figura 37 – Micrografia do catalisador C5 (taxa de dose: 8 kGy s ⁻¹ ; dose total: 576 kGy)	73

Figura 38 – Micrografia do catalisador C6 (taxa de dose: 16 kGy s ⁻¹ ; dose total: 576 kGy).....	73
Figura 39 – Micrografia do catalisador C7 (taxa de dose: 32 kGy s ⁻¹ ; dose total: 576 kGy).....	74
Figura 40 - Micrografia e histograma com tamanho médio de partículas (nm) em função da frequência relativa (%) do catalisador AC1 (taxa de dose: 1,6 kGy s ⁻¹ ,dose total: 144 kGy)	75
Figura 41 - Micrografia e histograma com tamanho médio de partículas (nm) em função da frequência relativa (%) do catalisador AC2 (taxa de dose: 1,6 kGy s ⁻¹ ,dose total: 288 kGy)	75
Figura 42 - Micrografia e histograma com tamanho médio de partículas (nm) em função da frequência relativa (%) do catalisador AC3 (taxa de dose: 8 kGy s ⁻¹ ,dose total: 144 kGy)	76
Figura 43 - Micrografia e histograma com tamanho médio de partículas (nm) em função da frequência relativa (%) do catalisador AC4 (taxa de dose: 8 kGy s ⁻¹ ,dose total: 288 kGy)	76
Figura 44 - Micrografia e histograma com tamanho médio de partículas (nm) em função da frequência relativa (%) do catalisador AC5 (taxa de dose:8 kGy s ⁻¹ , dose total: 576 kGy)	77
Figura 45 - Micrografia e histograma com tamanho médio de partículas (nm) em função da frequência relativa (%) do catalisador AC6 (taxa de dose: 16 kGy s ⁻¹ ,dose total: 576 kGy)	77
Figura 46 - Micrografia e histograma com tamanho médio de partículas (nm) em função da frequência relativa (%) do catalisador AC7 (taxa de dose: 32 kGy s ⁻¹ ,dose total: 576 kGy)	78
Figura 47 - Esquema representativo da influência da (A) alta taxa de dose (B) baixa taxa de dose causada pela nucleação e crescimento de nanopartículas de Au.	79
Figura 48 – Consumo de H ₂ (u.a) em função da temperatura (°C) para os catalisadores 0,5Cu/TiO ₂ com variações de taxa de dose e dose total (corrente reacional: 10%vol H ₂ e 90%vol N ₂ , vazão de 30 mL min ⁻¹)	81
Figura 49 – Consumo de H ₂ (u.a) em função da temperatura (°C) para os catalisadores 0,5Au0,5Cu/TiO ₂ com variações de taxa de dose e dose total (corrente reacional: 10%vol H ₂ e 90%vol N ₂ , vazão de 30 mL min ⁻¹)	82

Figura 50 - Conversão de CO (%) em função da temperatura (°C) para catalisadores 0,5Au/TiO ₂ por feixe de elétrons com variações de taxa de dose e dose total (corrente reacional: 1% CO, 1%O ₂ , 98% H ₂ , temperaturas variando de 20 °C, 50 °C, 75 °C, 100 °C e 150 °C com velocidade reacional de 1500 mL g _{cat} ⁻¹ h ⁻¹)	83
Figura 51 - Seletividade a CO ₂ (%) em função da temperatura (°C) para catalisadores 0,5Au/TiO ₂ por feixe de elétrons com variações de taxa de dose e dose	84
Figura 52 - Conversão de O ₂ (%) em função da temperatura (°C) para catalisadores 0,5Au/TiO ₂ por feixe de elétrons com variações de taxa de dose e dose total.....	84
Figura 53 - Conversão de CO (%) em função da temperatura (°C) para catalisadores 0,5Cu/TiO ₂ por feixe de elétrons com variações de taxa de dose e dose total (corrente reacional: 1% CO, 1%O ₂ , 98% H ₂ , temperaturas variando de 20 °C, 50 °C, 75 °C, 100 °C e 150 °C com velocidade reacional de 1500 mL g _{cat} ⁻¹ h ⁻¹)	85
Figura 54 - Seletividade a CO ₂ (%) em função da temperatura (°C) para catalisadores 0,5Cu/TiO ₂ por feixe de elétrons com variações de taxa de dose e dose total	86
Figura 55 - Conversão de O ₂ em função da temperatura para catalisadores 0,5Cu/TiO ₂ por feixe de elétrons em ordem de intensidade de taxa de dose e dose total.....	86
Figura 56 - Conversão de CO (%) em função da temperatura (°C) para catalisadores 0,5Au0,5Cu/TiO ₂ por feixe de elétrons com variações de taxa de dose e dose total (corrente reacional: 1% CO, 1%O ₂ , 98% H ₂ , temperaturas variando de 20 °C, 50 °C, 75 °C, 100 °C e 150 °C com velocidade reacional de 1500 mL g _{cat} ⁻¹ h ⁻¹)	87
Figura 57 - Seletividade a CO ₂ (%) em função da temperatura (°C) para catalisadores 0,5Au0,5Cu/TiO ₂ por feixe de elétrons com variações de taxa de dose e dose total	88
Figura 58 - Conversão de O ₂ (%) em função da temperatura (°C) para catalisadores 0,5Au0,5Cu/TiO ₂ por feixe de elétrons com variações de taxa de dose e dose total	88

LISTA DE ABREVIATURAS

PEMFC – Célula a combustível de membrana trocadora de prótons

PSA - Adsorção por pressão

CO-PROX - Oxidação preferencial de CO

WGS - Reação de deslocamento gás-água

HTS - Reação de deslocamento gás-água em altas temperaturas

LTS - Reação de deslocamento gás-água em baixas temperaturas

RWGS - Reação de deslocamento gás-água reversa

SMSI - Forte interação metal-suporte

DP - Deposição-precipitação

IMP – Impregnação

FD - Foto-deposição

EDX - Espectroscopia de raios X por dispersão de energia

DRX - Difração de raios X

MET - Microscopia eletrônica de transmissão

RTP - Redução a temperatura programada

CFC - Cúbica de face centrada

HAADF-STEM - Microscopia eletrônica de transmissão por varredura de campo escuro anular de alto ângulo

FE - Feixe de elétrons

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	15
2 OBJETIVOS.....	17
3 REVISÃO DA LITERATURA	18
3.1 Célula a combustível.....	18
3.2 Obtenção do gás hidrogênio	20
3.3 Métodos de purificação do gás hidrogênio	21
3.4 Reação CO-PROX.....	22
3.5 Catalisadores de Au suportados para aplicação na reação CO-PROX	25
3.6 Fatores que influenciam a atividade catalítica dos catalisadores Au/TiO ₂ ..	26
3.6.1 Tamanho das nanopartículas de Au.....	26
3.6.2 Forte interação metal-suporte	27
3.6.3 Defeitos nos sítios ativos de Au	28
3.7 Mecanismos de reação propostos para o catalisador Au/TiO ₂	28
3.8 Catalisadores Au/TiO ₂ e os métodos de preparação.....	29
3.9 Catalisadores preparados utilizando feixe de elétrons	31
3.10 Catalisadores AuCu/TiO ₂ para reação CO-PROX e oxidação de CO na ausência de H ₂	33
4 METODOLOGIA	35
4.1 Preparação dos catalisadores.....	35
4.1.1 Catalisadores preparados usando boro-hidreto de sódio como agente redutor	35
4.1.2 Catalisadores preparados utilizando feixe de elétrons	36
4.2 Caracterizações	38
4.2.1 Espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDX).....	39
4.2.2 Difração de raios X (DRX)	39
4.2.3 Microscopia eletrônica de transmissão (MET).....	39
4.2.4 Redução a temperatura programada (RTP-H ₂).....	40
4.3 Testes Catalíticos	40
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	42

5.1 Avaliação dos catalisadores preparados usando boro-hidreto de sódio como agente redutor	42
5.1.1 Espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDX).....	42
5.1.2 Difração de raios X (DRX)	43
5.1.3 Microscopia eletrônica de transmissão (MET).....	44
5.1.4 Redução a temperatura programada (RTP-H ₂)	51
5.1.5 Testes Catalíticos	53
5.2 Avaliação dos catalisadores preparados utilizando feixe de elétrons (FE) .	61
5.2.1 Espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDX).....	61
5.2.2 Difração de raios-X (DRX)	63
5.2.3 Microscopia eletrônica de transmissão (MET).....	67
5.2.4 Redução a temperatura programada (RTP-H ₂)	80
5.2.5 Testes Catalíticos	83
6 CONCLUSÃO	90
REFERÊNCIAS.....	92

1 INTRODUÇÃO

O hidrogênio é o elemento mais simples e abundante na camada atmosférica, porém não é encontrado isolado na natureza, sendo a maior parte do gás hidrogênio obtida pela queima de combustíveis fósseis, onde a reforma a vapor do metano é o método mais aplicado industrialmente, representando 48% da produção mundial [1].

O gás hidrogênio é usado no refino de petróleo por meio das reações de hidrocrackeamento e hidrodessulfurização, na indústria de alimentos em etapa de processamento de óleos para obtenção de gorduras vegetais hidrogenadas e em indústrias metalúrgicas o hidrogênio participa como agente redutor de minérios metálicos. A maior aplicação do gás hidrogênio está na síntese de amônia pelo processo Haber-Bosch [2], que corresponde a 54% do consumo de gás hidrogênio no mundo [3]. O gás hidrogênio é também considerado um vetor energético para o cenário futuro de energia, pois apresenta combustão limpa sem emissões de CO₂, NO_x ou SO_x, tendo potencial para aplicação em células a combustível [4].

A célula a combustível é considerada um conversor de energia limpa, pois gera energia elétrica por meio da conversão de energia química, gerando também calor e água como subprodutos. A célula a combustível de membrana trocadora de prótons (*polymer electrolyte membrane fuel cell* – PEMFC) com eletrólito polimérico tem a vantagem de operar em baixas temperaturas, em torno de 80 °C, sendo bastante promissora para aplicações móveis, portáteis e estacionárias [5]. Porém, como desvantagem existe a necessidade de que o gás hidrogênio empregado seja de alta pureza, pois há sensibilidade a contaminação por CO, o que diminui a performance da célula, provocando sua desativação [6]. Para tanto, os valores de CO devem ser reduzidos a teores abaixo de 50 ppm, sendo necessária uma etapa de purificação [7].

Os principais métodos utilizados atualmente para a remoção do CO de misturas ricas em hidrogênio são a adsorção por oscilação de pressão (*pressure swing adsorption*- PSA), que requer alto investimento em infraestrutura, o processo de metanação do CO, que causa perdas significativas do hidrogênio produzido por meio da metanação não seletiva do CO₂ presente na mistura. A reação de oxidação preferencial do CO em misturas ricas em H₂ (CO-PROX) tem sido considerada promissora, porque pode reduzir drasticamente as perdas energéticas e de hidrogênio [8]. A reação envolve a oxidação do CO na presença de um catalisador adequado que

seja seletivo a formação de CO_2 evitando a reação simultânea de conversão de H_2 em H_2O .

Dentre os catalisadores empregados os de nanopartículas de Au suportadas em TiO_2 têm apresentado boa atividade e seletividade para a reação de CO-PROX em baixas temperaturas (na faixa 20 °C a 100 °C), o que tem sido atribuído a nanopartículas de Au menores que 5 nm e a forte interação metal-suporte, propriedades estas que resultam do método de preparação do catalisador [9]. Estudos têm mostrado também que a adição de Cu aos catalisadores Au/ TiO_2 pode melhorar a atividade destes materiais na conversão do CO e principalmente a seletividade a CO_2 [10,11].

Os métodos de preparação de catalisadores Au/ TiO_2 mais empregados na reação CO-PROX são: deposição-precipitação, impregnação e precipitação; sendo os métodos de redução por boro-hidreto de sódio e por processos radiolíticos ainda pouco explorados. Neste trabalho, foi estudado a preparação de nanopartículas de Au e Cu suportadas em TiO_2 por uma rota simples de redução em solução utilizando boro-hidreto de sódio como agente redutor e por um processo radiolítico utilizando feixe de elétrons.

2 OBJETIVOS

O presente trabalho tem como objetivo preparar catalisadores de nanopartículas de Au e Cu suportadas em TiO_2 pelos métodos de redução por boro-hidreto de sódio e pelo método de redução radiolítica por feixe de elétrons e estudar seu efeito na reação de oxidação preferencial de monóxido de carbono em misturas ricas em hidrogênio (CO-PROX), visando obter materiais ativos e seletivos na faixa de temperatura de 20-150 °C.

3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 Célula a combustível

A célula a combustível consiste em um dispositivo que converte energia química diretamente em energia elétrica, por meio da reação eletroquímica entre um oxidante, gás oxigênio, e um combustível, normalmente o gás hidrogênio, gerando também calor e água como subprodutos, sendo considerada uma fonte limpa de conversão de energia [5]. A célula com o eletrólito de membrana trocadora de prótons (*proton exchange membrane fuel cell* - PEMFC) apresenta a vantagem de operar em baixas temperaturas, aproximadamente 80 °C, e uma alta densidade de corrente, sendo bastante promissora para aplicações móveis, portáteis e estacionárias [4,12].

A constituição de uma célula a combustível é muito semelhante a uma pilha, por apresentar dois eletrodos - um ânodo e um cátodo – e um eletrólito, gerando eletricidade por meio de reação de oxirredução, que é a troca de elétrons entre os eletrodos, proporcionando uma operação contínua, graças à alimentação constante do combustível e do oxidante.

A Figura 1 apresenta o esquema de funcionamento de uma PEMFC, em que o combustível entra na célula pelo lado do ânodo, normalmente constituído de platina, Pt, interage com os sítios, via uma reação exotérmica que libera elétrons e cátions H^+ , conforme Equação 1. Os cátions migram para o lado do cátodo quando em contato com o eletrólito, que é uma membrana resistente ao fluxo de elétrons e permeável ao cátion.

Figura 1- Esquema de funcionamento de uma célula a combustível PEMFC

Fonte: Adaptado da Ref. [13].

O gás oxigênio é alimentado no cátodo, onde na presença do catalisador de Pt, reage com os cátions H^+ e os elétrons levando a formação de água, de acordo com Equação 2. Essa migração dos cátions para o lado do cátodo altera o equilíbrio da célula, forçando os elétrons a migrarem por algum caminho de menor resistência; esse fluxo de elétrons gera a corrente elétrica.

Um dos grandes desafios no emprego da célula a combustível PEMFC é a necessidade de que o gás hidrogênio seja de elevada pureza, pois a presença de contaminantes, como o monóxido de carbono (CO) bloqueia os sítios de Pt presentes no eletrólito impedindo o seu funcionamento [6,13,14]. Por isso é necessário estudar formas de reduzir o teor de CO da corrente de H_2 .

3.2 Obtenção do gás hidrogênio

A reforma a vapor do metano, descrita pela Equação 3, é o processo mais empregado para a produção de gás hidrogênio e ocorre em altas temperaturas, na faixa de 800-1000 °C, com pressão de 13-20 bar [3]. A reação gera o gás de síntese (*syngas*) composto principalmente por H₂ e cerca de 10% de CO e também pequenas quantidades de CO₂ [15]. Para reduzir a quantidade de CO da corrente são aplicadas etapas de purificação do gás hidrogênio via reação de deslocamento gás-água (*water gas shift* - WGS), onde o CO reage com vapor d'água formando CO₂ e H₂, Equação 4.

A reação de deslocamento gás água por ser exotérmica é favorecida a baixas temperaturas onde ocorre maior remoção de CO, porém do ponto de vista da cinética de reação os reagentes não conseguem atingir o equilíbrio químico a baixas temperaturas, portanto faz-se necessária a divisão da reação em duas etapas: uma alta e outra a baixa temperaturas. A reação à alta temperatura (HTS) ocorre na faixa de 400-600 °C e utiliza catalisadores de óxido de ferro e óxido de cromo, com corrente de saída de 1,5-4% de CO. A etapa a baixa temperatura (LTS) ocorre na faixa de 200-300 °C, com catalisadores de CuO, ZnO ou Al₂O₃ obtendo uma corrente de saída de 0,5-1% de CO [16].

Após a reação de WGS o produto obtido é uma mistura rica em H₂ com cerca de 1% de CO, o que corresponde a cerca de 10000 ppm, o que ainda é considerada elevada para aplicações em célula a combustível PEMFC [17]. Uma etapa de purificação é necessária a fim de reduzir os teores de CO abaixo de 50 ppm [7], considerados toleráveis para aplicação em célula a combustível.

3.3 Métodos de purificação do gás hidrogênio

Os principais métodos de purificação do gás hidrogênio aplicados industrialmente são metanação de CO e o PSA. A metanação do CO é a reação inversa a reforma a vapor do metano, demonstrada pela Equação 5, e exige um grande consumo de H₂, 3 mols, para reagir com 1 mol de CO. Ocorrem grandes perdas de hidrogênio (10-15%) por conta também da metanação não seletiva do CO₂ presente na mistura rica em hidrogênio resultante dos processos de reforma a vapor e WGS [18]. A reação requer altas temperaturas de operação (300-340 °C) e para tanto os catalisadores empregados são de metais nobres, que apresentam custo elevado.

A técnica de adsorção com oscilação de pressão, conhecida por PSA, é uma tecnologia usada para separar alguns gases de uma mistura de gases sob pressão de acordo com as características moleculares da espécie e afinidade por um material adsorvente. O processo produz uma corrente com 98-99,99% mol de H₂, com recuperação de H₂ de 70-90% [19], é considerado também um processo não contínuo o que requer um alto investimento em infraestrutura e um alto custo operacional [20].

De modo a reduzir gastos energéticos e perdas de hidrogênio existe uma reação que vem sendo estudada como uma alternativa mais viável que é a reação CO-PROX.

3.4 Reação CO-PROX

A reação de oxidação preferencial de CO em misturas ricas em H₂, reação CO-PROX vêm sendo estudada como uma alternativa mais viável de purificação de H₂, pois requer baixas temperaturas de operação (80-200 °C), trabalhando em pressão ambiente, 1 atm [8].

A reação envolve a oxidação de CO, que representa 1% da corrente de H₂, por uma corrente de gás oxigênio, formando CO₂ (Equação 6). Para que a reação ocorra é necessário um catalisador que seja seletivo à oxidação de CO e que tenha uma elevada conversão de modo a evitar o consumo de H₂, gerando H₂O (Equação 7). A reação de oxidação de CO é termodinamicamente favorável em relação à oxidação de H₂, por possuir menor variação de entalpia.

Para a reação CO-PROX a energia de Gibbs para a temperatura padrão, é de $\Delta G^{\circ}_{298} = - 257 \text{ kJ mol}^{-1}$ e para a reação de oxidação de H₂, $\Delta G^{\circ}_{298} = - 229 \text{ kJ mol}^{-1}$, o que mostra que a reação de oxidação de CO é termodinamicamente favorável por ter a menor energia de Gibbs.

Além da formação de água, outras reações indesejáveis podem ocorrer paralelamente, como reações de deslocamento gás-água reversa (*reverse water gas shift* - RWGS) e metanação de CO₂ [21] representadas pelas Equações 8-9, respectivamente, e também a reação de metanação de CO já citada pela reação 5.

Um fluxograma com as etapas para purificação do H_2 está apresentado na Figura 2, em que se observa a reação inicial de reforma a vapor do metano, seguida das etapas de reação de deslocamento gás-água a alta e a baixa temperaturas que geram uma corrente rica em H_2 com cerca de 1% de CO, que passará pela nova etapa de purificação, a reação CO-PROX. A corrente que sai da etapa de CO-PROX deve apresentar teores de CO abaixo de 50 ppm para aplicação em células a combustível PEMFC.

Figura 2- Esquema das etapas de conversão de CO para purificação de corrente de H_2 para aplicação em célula a combustível PEMFC

Fonte: Adaptado de Ref. [22].

Para que a reação seja eficiente é imprescindível o uso de um catalisador que seja altamente ativo e seletivo a reação de conversão de CO em CO₂, evitando assim eventuais perdas de H₂ decorrentes da reação indesejável de formação de água.

Diversos catalisadores vêm sendo estudados para essa finalidade. Esses catalisadores podem ser divididos em três categorias:

- Catalisadores de Pt e metais nobres suportados;
- Catalisadores a base de óxidos metálicos, com foco no óxido de cobre em céria, (CuO-CeO₂);
- Catalisadores de Au suportados.

Os catalisadores de Pt e de outros metais nobres como Rh, Pd, Ir ou Ru são os catalisadores mais clássicos para a reação CO-PROX e os mais empregados. Atuam em altas temperaturas (150-250 °C) e para esses catalisadores os ânodos presentes na célula a combustível do tipo PEMFC são mais tolerantes aos teores de CO. Os catalisadores a base de óxidos metálicos, como o CuO-CeO₂ apresentam a vantagem de serem menos nobres, porém também necessitam de temperaturas acima de 150 °C para bons resultados catalíticos.

Os catalisadores de Au suportados por sua vez atuam em temperaturas abaixo de 100 °C e os ânodos da célula do tipo PEMFC são menos tolerantes à contaminação de CO, de acordo com Shodiya e colaboradores [23]. Por trabalhar bem em baixas temperaturas os catalisadores de Au suportados apresentam como vantagem a redução de gastos energéticos.

A partir daqui serão abordados os catalisadores de Au suportados.

3.5 Catalisadores de Au suportados para aplicação na reação CO-PROX

O ouro era anteriormente conhecido como um elemento cataliticamente inerte devido à sua estrutura química altamente estável, porém, Haruta e colaboradores [24] verificaram que o ouro pode ser extremamente ativo cataliticamente quando preparado na forma de nanopartículas com tamanhos menores que 15 nm e dispersas em óxidos metálicos de metais de transição 3d, como Fe, Co e Ni. Dessa forma, estes catalisadores apresentaram atividade catalítica até mesmo em temperaturas abaixo de 0 °C, chegando a operar em até -70 °C, na reação de oxidação de CO na ausência de H₂.

Segundo Schubert e colaboradores [25] existem dois tipos de suporte para reação de oxidação de CO: os que exibem uma baixa atividade catalítica e compostos por óxidos não redutíveis ou inertes, como o Al₂O₃ e MgO que apresentam a baixa habilidade de adsorver ou armazenar O₂ em baixas temperaturas e por consequência não participam do mecanismo de reação. O segundo tipo são os catalisadores suportados em óxidos de metais de transição redutíveis como Fe₂O₃, NiO_x, CoO_x ou TiO₂, que nesse caso participam da reação adsorvendo o O₂ de modo a aumentar a atividade do catalisador.

Liotta e colaboradores [26] estudaram catalisadores de 1,5% em massa de Au suportados em TiO₂, Co₃O₂-CeO₂, CeO₂, Co₃O₄ e Al₂O₃ e comparando os resultados observou-se que os catalisadores de Au/TiO₂ apresentaram melhor atividade catalítica atingindo uma conversão máxima de CO de 53% e seletividade a CO₂ de 46% a 50 °C. Com o aumento da temperatura acima deste valor observou-se uma drástica diminuição na conversão do CO e na seletividade a CO₂, pois a oxidação do H₂ passou a ocorrer preferencialmente.

Estudos sobre o efeito do suporte também foram realizados por Ivanova e colaboradores [27]. Os suportes testados foram Al₂O₃, TiO₂, ZrO₂ e CeO₂ e estudou-se o comportamento deles na condição de CO-PROX e também na oxidação de CO na ausência de H₂. Todos os catalisadores apresentaram o mesmo tamanho de partícula, 3 nm, com predominância do Au no estado reduzido, Au⁰. Os estudos da atividade catalítica na oxidação de CO na ausência de H₂ mostraram que todos os catalisadores apresentaram atividades somente em temperaturas acima de 100 °C, sendo que o catalisador Au/TiO₂ foi o mais ativo e apresentou conversões de 100% no intervalo de temperatura entre 100 °C e 300 °C. Os estudos em condições CO-

PROX mostraram que na presença de H_2 a oxidação de CO é favorecida em temperaturas abaixo de 100 °C para todos os catalisadores, sendo que o catalisador Au/TiO₂ apresentou-se como o mais seletivo a baixas temperaturas.

Haruta e colaboradores [28] apontam que os catalisadores de Au suportados em TiO₂, γ -Fe₂O₃, Co₃O₄, NiO, Be(OH)₂ e Mg(OH)₂ são ativos em temperaturas abaixo de 0 °C para reação de oxidação de CO na ausência de H_2 e que a atividade catalítica torna-se mais elevada com a diminuição do tamanho das partículas de Au para valores abaixo de 4 nm.

Os catalisadores de nanopartículas de Au suportadas em TiO₂, Au/TiO₂ são uma alternativa viável para a reação de CO-PROX por apresentarem característica de serem ativos e seletivos para temperaturas abaixo de 100 °C, o que o torna interessante, pois a integração entre o reator CO-PROX e a célula a combustível no mesmo circuito de refrigeração torna-se simples. [29].

Vários são os fatores que podem influenciar a atividade dos catalisadores Au/TiO₂ para a reação CO-PROX, dentre eles estão o tamanho de partícula, a natureza dos sítios ativos, o suporte escolhido e também a influência dos métodos de preparação incluindo os pré-tratamentos [30].

3.6 Fatores que influenciam a atividade catalítica dos catalisadores Au/TiO₂

3.6.1 Tamanho das nanopartículas de Au

De acordo com Hussain [30] o tamanho das nanopartículas de Au é um dos critérios mais importantes para uma alta eficiência catalítica e este destacou que as nanopartículas de Au na faixa de 2-5 nm são muito ativas para a oxidação de CO em temperaturas abaixo de 0 °C. Segundo Ishida e colaboradores [31] a oxidação de CO aumenta com a diminuição do diâmetro das nanopartículas de Au, o que indica que a reação de oxidação de CO é sensível ao tamanho das partículas de Au depositadas sobre o suporte; Kung e colaboradores [32] observaram que as nanopartículas pequenas são importantes, pois estas possuem uma maior quantidade de sítios ativos quando comparadas as nanopartículas de tamanhos grandes.

3.6.2 Forte interação metal-suporte

De modo a criar uma alta dispersão das nanopartículas de Au no suporte é necessário que haja uma boa interação metal-suporte. A interação entre o metal e o suporte (*strong metal-support interaction* - SMSI) é uma das principais características de catalisadores de metais suportados em óxidos. Esse conceito está relacionado aos arranjos da superfície atômica entre o suporte óxido e o componente metálico em suas interfaces, como pode ser observado na Figura 3. A estrutura da superfície do suporte óxido, afeta a dispersão e as características geométricas e eletrônicas das espécies metálicas e, conseqüentemente, o desempenho catalítico geral, como atividade, seletividade e estabilidade [33, 34].

Pan e colaboradores [35] afirmam que a interação metal-suporte pode ser dividida em interação eletrônica, geométrica e bifuncional e que para o catalisador Au/TiO₂ a interação presente é a eletrônica, ou seja há transferência de elétrons entre o metal e o suporte.

Figura 3 - Esquema de efeito eletrônico resultante da forte interação metal-suporte (SMSI)

Fonte: Adaptado de Ref. [35].

3.6.3 Defeitos nos sítios ativos de Au

Segundo Boccuzzi e colaboradores [36] superfícies lisas de Au não adsorvem CO em temperatura ambiente. As partículas de Au em escala nanométrica possuem uma menor quantidade de superfícies lisas em relação a superfícies rugosas com sítios com defeitos (como vértices, degraus, etc.) se comparadas às partículas em escalas maiores. Os defeitos presentes nas superfícies de Au adsorvem CO em temperatura ambiente e quanto menor o tamanho da partícula, maior a relação superfície rugosa/superfície lisa [9].

3.7 Mecanismos de reação propostos para o catalisador Au/TiO₂

De modo a tentar explicar a elevada atividade e seletividade dos catalisadores Au/TiO₂ para reação CO-PROX em temperaturas abaixo de 100 °C diversos mecanismos de reação são propostos na literatura. O primeiro propõe que ambos CO e O₂ adsorvem-se apenas na superfície das nanopartículas de Au, conhecido como mecanismo Langmuir-Hinshelwood na superfície e está representado na Figura 4a. Esse mecanismo aponta que apenas as espécies ativas de Au participam da reação e o suporte tem apenas a função deixar as nanopartículas bem distribuídas, sem participação direta na reação [37].

O segundo mecanismo, Figura 4b, propõe que o O₂ é adsorvido na superfície do suporte e o CO adsorve-se na superfície do Au sendo que a reação ocorre na interface entre a nanopartícula de Au e o suporte. Esse mecanismo é conhecido como mecanismo Langmuir-Hinshelwood na interface [38]. O terceiro mecanismo propõe que o CO é adsorvido na superfície das nanopartículas de Au e reage com os átomos de oxigênio provenientes da estrutura do suporte (1), o que cria uma vacância no suporte que é repostada pelo oxigênio da corrente gasosa (2), este é o mecanismo Mars-van Krevelen [39], demonstrado na Figura 4c.

Figura 4 - Esquema dos possíveis mecanismos reacionais propostos para catalisadores de Au suportados: (a) Langmuir-Hinshelwood na superfície, (b) Langmuir-Hinshelwood na interface, (c) Mars-van Krevelen.

Fonte: Adaptado de Ref. [40].

3.8 Catalisadores Au/TiO₂ e os métodos de preparação

De modo a preparar catalisadores Au/TiO₂ ativos a reação CO-PROX, com tamanhos de partículas abaixo de 5 nm, algumas técnicas são empregadas. Os métodos conhecidos como: co-precipitação, deposição-precipitação, foto-deposição e impregnação são os mais empregados.

O método de deposição-precipitação é apresentado por Gaur e colaboradores [41], em que uma solução de íons de Au é adicionada ao suporte TiO₂ seguida das etapas de aquecimento e calcinação. Dessa forma ocorre a formação *in situ* de nanopartículas de ouro, prevenindo a aglomeração dos clusters de Au. Galletti e colaboradores [42] também prepararam catalisadores pelo método de deposição-precipitação com NaOH, onde é possível obter nanopartículas de Au com tamanhos pequenos por meio do controle do pH.

Os catalisadores Au/TiO₂ preparados por foto-deposição são apresentados por Chang e colaboradores [43]. As condições de síntese como concentração do precursor, fonte de luz aplicada e tempo de irradiação foram variadas ao longo do processo. Os catalisadores irradiados por fonte de luz UV mais intensa, 400 W e tempo mais longo de irradiação, 10 min, aumentaram a deposição de Au sobre o suporte, porém as nanopartículas se formaram com tamanho grande. Já os catalisadores irradiados com luz UV de menor potência, 10 W, apresentaram tamanhos de partícula menores e houve melhora na atividade catalítica, com conversão máxima de CO de 100% e seletividade a CO₂ de 65% a 50 °C. Um estudo posterior de Yang e colaboradores [44] com diferentes tempos de irradiação e valores de pH sob luz UV constatou-se que os catalisadores preparados em pH 10 e fonte de 16 W, irradiado por 10 min mostrou-se o mais ativo com conversão máxima de CO de 95% e seletividade a CO₂ de 47% a 80 °C com tamanho de partículas de 1,5 nm.

Bamwenda e colaboradores [45] estudaram três métodos de preparação: deposição-precipitação (DP), impregnação (IMP) e foto-deposição (FD) para catalisadores Au/TiO₂ para uso na oxidação de CO na ausência de H₂. Os resultados de microscopia indicaram que o tamanho das nanopartículas com tamanho médio variando entre 2-5 nm, sendo que para a condição de IMP não foi possível obter uma distribuição de tamanhos, pela pouca quantidade de nanopartículas formadas. Os resultados catalíticos apontaram que o catalisador preparado por DP apresentou uma alta atividade chegando a 100% de conversão de CO em temperaturas abaixo de 10 °C graças à alta dispersão das nanopartículas no suporte e também a forte interação entre eles.

Recentemente, Leal e colaboradores [46] prepararam catalisadores Au/TiO₂ utilizando boro-hidreto como agente redutor. Neste caso, inicialmente uma solução de nanopartículas de Au foi preparada utilizando um precursor de Au (HAuCl₄) dissolvido em água, citrato de sódio foi adicionado como agente estabilizante e por fim o boro-hidreto como agente redutor. Obteve-se dessa forma uma solução de nanopartículas de Au com tamanhos na faixa de 3-5 nm. Finalmente o suporte de TiO₂ foi adicionado a esta solução sob agitação e ocorreu a deposição das nanopartículas sobre o suporte. Os catalisadores obtidos apresentaram uma excelente atividade na reação CO-PROX com máxima conversão de CO de 99,5% e seletividade a CO₂ de 45% a 40 °C.

3.9 Catalisadores preparados utilizando feixe de elétrons

Os catalisadores contendo nanopartículas metálicas suportadas em óxidos podem ser preparados utilizando irradiação por feixe de elétrons. Um trabalho relatado por Kugai e colaboradores [47] descreveu a preparação de catalisadores bimetálicos de PtCu suportados em óxidos metálicos utilizando esta metodologia a fim de obter catalisadores ativos para a reação CO-PROX.

Por essa metodologia, os íons metálicos são dissolvidos em uma solução isopropanol/água e esta é submetida à irradiação, o que causa a ionização e excitação da água formando espécies e radicais livres altamente reativos, apresentada na Equação 10.

Os elétrons aquosos, e_{aq}^- , e as espécies $\text{H}\bullet$ gerados são fortes agentes redutores e reduzem os precursores metálicos ao estado de valência zero (Equações 11 e 12).

Similarmente os íons multivalentes são reduzidos por várias etapas de reação. Por outro lado os radicais $\text{OH}\bullet$ podem oxidar os íons ou átomos em elevados estados de oxidação e contrabalancear as etapas de redução (Equações 11 e 12). O capturador do radical $\text{OH}\bullet$ é adicionado à solução, nesse caso o isopropanol, que reage com esses radicais levando a formação de radicais com alto poder de redução, capazes de reduzir os íons metálicos. (Equações 13 e 14).

Dessa forma, Kugai e colaboradores [47] prepararam catalisadores de PtCu suportados em CeO_2 e em $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Foram utilizadas as soluções de $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ como precursoras dos metais Pt e Cu e os suportes foram adicionados à solução precursora e depois adicionou-se à solução o isopropanol como capturador do radical $\text{OH}\bullet$. O material foi irradiado com feixe de elétrons de 4,8 MeV com dose total aplicada de 20 kGy, sendo observado que a cor da solução inicialmente verde-azulada se tornou enegrecida após a irradiação.

A performance catalítica para reação CO-PROX foi testada em reator de leito fixo, onde foram adicionados 50 mg de catalisador e a mistura de gás reagente foi de 1% de CO, 0,5% de O_2 , 67,2% de H_2 e balanço de N_2 ($\lambda=1$), ou 1% de CO, 0,7% de O_2 , 66% de H_2 , balanço de N_2 mais 10% de H_2O ($\lambda = 1,4$) ou 1% de CO, 1% de O_2 , 64% de H_2 , balanço de N_2 , mais 10% de H_2O ($\lambda=2$). Os catalisadores monometálicos Pt/ CeO_2 e Cu/ CeO_2 e Pt/ $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e Cu/ $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ também foram preparados para efeito de comparação. Os resultados mostraram que os catalisadores suportados em CeO_2 foram mais ativos, com altas conversões de CO e seletividade se comparados aos suportados em $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ o que foi atribuído a uma melhor interação entre os metais e o suporte.

Os catalisadores Cu/ CeO_2 apresentaram em 100 °C uma conversão de CO de 20%, os catalisadores Pt/ CeO_2 apresentaram conversão de CO de 95% em temperatura mais baixa, 60 °C, porém com o aumento da temperatura a conversão diminui continuamente, já os catalisadores bimetálicos, PtCu/ CeO_2 apresentaram conversão de CO acima de 90% na faixa de temperatura entre 60-140 °C.

3.10 Catalisadores AuCu/TiO₂ para reação CO-PROX e oxidação de CO na ausência de H₂

De forma a melhorar a atividade catalítica, alguns autores apontam a união do Au a um segundo metal, os chamados catalisadores bimetálicos. Segundo Li e colaboradores [48] os catalisadores bimetálicos melhoram as propriedades catalíticas se comparado aos catalisadores monometálicos para reações de oxidação de CO e também reações de hidrogenação seletiva. Os catalisadores de Au podem juntar-se aos chamados metais base, que podem ser: Ag, Cu, Ni, Co, etc, que são caracterizados pelo efeito promotor para a ativação de oxigênio em reações de oxidação. Estudos de Fiorenza e colaboradores [49] apontaram que quando o segundo metal é oxidado e interage fortemente com o suporte pode funcionar como um excelente estabilizador para prevenir a agregação ou sinterização das nanopartículas de Au.

Liu e colaboradores [50] estudaram como catalisadores nanopartículas de Au-Cu na forma de liga suportadas em SBA-15 para a reação de oxidação de CO na presença e na ausência de uma corrente rica em H₂. Quando comparado aos catalisadores monometálicos os catalisadores Au-Cu apresentaram uma maior atividade na oxidação do CO e na condição CO-PROX, mostrando um efeito sinérgico entre os metais para estas reações.

Os catalisadores Au-Cu/TiO₂ para a reação de oxidação de CO na ausência de H₂ também foram estudados por Li e colaboradores [51]. O catalisador foi testado em uma mistura de gás contendo (% vol) de 1% de CO, 1,98% de O₂ e balanço de He, com vazão de 20 mL min⁻¹. Os resultados também mostraram que o catalisador bimetálico apresentou melhora na atividade catalítica pela adição do Cu e que o teste de estabilidade por 600 min após a reação indicou uma menor tendência a desativação para o catalisador Au-Cu/TiO₂.

Os catalisadores Au-Cu suportados em TiO₂ foram estudados por Bracey e colaboradores [52]. Esses catalisadores foram testados para a oxidação de CO na ausência de H₂ e comparando aos monometálicos Au/TiO₂ e Cu/TiO₂ apresentando melhor atividade e alcançando 100% de conversão de CO a 70 °C contra a mesma conversão para o catalisador Au/TiO₂ a 170 °C. Os autores indicaram que a melhora

na atividade catalítica do catalisador AuCu pode ser devido a uma melhor dispersão das nanopartículas ou a um efeito promotor entre eles.

É apresentado também na literatura [11,53] catalisadores onde o Au encontra-se na forma de nanopartículas metálicas e o Cu é inicialmente adicionado ao suporte de TiO_2 em maiores quantidades. Dessa forma, Duh e colaboradores [53] prepararam catalisadores $\text{Au/CuO}_x\text{-TiO}_2$ com nanopartículas de Au (1% em massa) suportadas em $\text{CuO}_x\text{-TiO}_2$ ($\text{CuO}_x = 1\%, 3\%, 5\%, 8\%$ e 10% em massa) para aplicação na reação de oxidação de CO na ausência de H_2 . O suporte $\text{CuO}_x\text{-TiO}_2$ foi preparado pelo método de impregnação com solução aquosa de nitrato de cobre e TiO_2 (P25 Evonik-Degussa) e calcinado a $200\text{ }^\circ\text{C}$ por 4h. A deposição das nanopartículas de Au foi efetuada pelo método de deposição-precipitação obtendo-se tamanhos de partículas na faixa de 2,1 a 2,6 nm. Os catalisadores resultantes $\text{Au/CuO}_x\text{-TiO}_2$ apresentaram-se mais ativos que o catalisador Au/TiO_2 com conversões de CO acima de 70% em $24\text{ }^\circ\text{C}$ contra 30% para o catalisador monometálico. A melhor atividade catalítica foi observada para o catalisador de composição $\text{Au/5\%CuO}_x\text{-TiO}_2$ que apresentou 100% de conversão de CO em toda a faixa de estudo $24\text{-}96\text{ }^\circ\text{C}$.

Sangeetha e colaboradores [11] prepararam catalisadores contendo nanopartículas de Au (1% em massa Au) suportadas em $\text{CuO}_x\text{-TiO}_2$ ($\text{CuO}_x = 1\%, 2\%, 4,8\%$ e 10% em massa) preparados por impregnação de nitrato de cobre em TiO_2 (Degussa P25) e calcinação a $350\text{ }^\circ\text{C}$. 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 foram testados para a reação CO-PROX e os resultantes $\text{Au/CuO}_x\text{-TiO}_2$ apresentaram-se 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 $50\text{ }^\circ\text{C}$ a $100\text{ }^\circ\text{C}$.

4 METODOLOGIA

4.1 Preparação dos catalisadores

4.1.1 Catalisadores preparados usando boro-hidreto de sódio como agente redutor

Os catalisadores AuCu/TiO₂ foram sintetizados por meio da redução simultânea de ambos os metais pelo agente redutor boro-hidreto de sódio, NaBH₄ (marca: Vetec). Realizou-se um estudo variando-se tanto as proporções dos metais adicionados, de acordo com a Tabela 1. Como precursores dos íons Au³⁺ e Cu²⁺ foram utilizadas as soluções de ácido tetracloráurico tri-hidratado, HAuCl₄.3H₂O, (marca: Sigma-Aldrich) e nitrato de cobre (II) tri-hidratado, Cu(NO₃)₂.3H₂O (marca: Sigma-Aldrich) com as respectivas concentrações: 2,88.10⁻² mol L⁻¹ e 1.10⁻¹ mol L⁻¹.

Tabela 1- Composição dos catalisadores em (% em massa) e volume dos precursores de Au e Cu (em µL) adicionados para cada catalisador

Catalisadores	Volume (µL)	
	Cu(NO ₃) ₂	HAuCl ₄
1Cu/TiO ₂	550	-
0,1Au0,9Cu/TiO ₂	496	62
0,25Au0,75Cu/TiO ₂	413	154
0,5Au0,5Cu/TiO ₂	275	308
0,75Au0,25Cu/TiO ₂	138	463
0,9Au0,1Cu/TiO ₂	55	555
1Au/TiO ₂	-	617

Fonte: Autoria própria

O esquema do experimento para a preparação dos catalisadores por boro-hidreto está apresentado na Figura 5. Em um béquer foi preparada uma suspensão com o material suporte, dióxido de titânio, TiO₂ P25 (marca: Degussa-Evonick) em água e deixou-se sob agitação por cerca de 10 min, em seguida foram adicionados os

precursores metálicos. A mistura foi mantida em agitação por mais 10 min; decorrido esse período o agente redutor, boro-hidreto de sódio, de concentração $2,643 \cdot 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ foi finalmente adicionado, com 50% de excesso, garantindo que os metais fossem reduzidos, mantendo a reação em temperatura ambiente. O catalisador formado ficou sob agitação por cerca de 12h e depois o sólido foi separado por centrifugação, lavado com água deionizada em três etapas e seco em estufa a 75°C por cerca de 2h.

Figura 5 - Esquema de preparação de catalisadores AuCu/TiO₂ pela metodologia do boro-hidreto de sódio

Fonte: Autoria própria.

4.1.2 Catalisadores preparados utilizando feixe de elétrons

Os catalisadores de composição 0,5Au/TiO₂, 0,5Cu/TiO₂ e 0,5Au_{0,5}Cu/TiO₂ foram preparados variando a intensidade do feixe, da taxa de dose, do tempo de irradiação e a dose total, conforme apresentado na Tabela 2.

Foram testadas 7 condições, desde uma taxa de dose mais baixa de $1,6 \text{ kGy s}^{-1}$ com intensidade do feixe de 0,4 mA, correspondente à condição 1, até uma taxa

de dose mais alta, 32 kGy s^{-1} , com intensidade mais alta de 8 mA, condição 7. Os catalisadores Au/TiO_2 foram nomeados como A, os catalisadores Cu/TiO_2 como C e os AuCu/TiO_2 como AC.

Tabela 2 – Variações de: intensidade do feixe (mA), da taxa de dose (kGy s^{-1}), do tempo de irradiação (s) e a dose total (kGy) adotados na preparação dos catalisadores $0,5\text{Au/TiO}_2$, $0,5\text{Cu/TiO}_2$ e $0,5\text{Au}0,5\text{Cu/TiO}_2$ por feixe de elétrons

Condição	Catalisadores	Intensidade do feixe (mA)	Taxa de Dose (kGy s^{-1})	Tempo (s)	Dose Total (kGy)
1	A1, C1, AC1	0,4	1,6	90	144
2	A2, C2, AC2	0,4	1,6	180	288
3	A3, C3, AC3	2	8	18	144
4	A4, C4, AC4	2	8	36	288
5	A5, C5, AC5	2	8	72	576
6	A6, C6, AC6	4	16	36	576
7	A7, C7, AC7	8	32	18	576

Fonte: Autoria própria.

O esquema de preparação dos catalisadores obedeceu a sequência apresentada pela Figura 6, onde em um béquer foi preparada uma suspensão de TiO_2 em solução 50/50 (v/v) de isopropanol/água e foi levada ao ultrassom para homogeneização. Depois foram adicionados os precursores metálicos: $308 \mu\text{L}$ de $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ($2,88 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$) e $275 \mu\text{L}$ de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ($1 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$). Para todos os catalisadores foram adicionados esses volumes de precursor, pois todos foram preparados com a mesma composição: catalisadores $0,5\text{Au/TiO}_2$, $308 \mu\text{L}$ da solução precursora de Au^{3+} , catalisadores $0,5\text{Cu/TiO}_2$ com $275 \mu\text{L}$ de solução

precursora de Cu^{2+} e catalisadores $0,5\text{Au}0,5\text{Cu}/\text{TiO}_2$ com 308 μL da solução precursora de Au^{3+} e 275 μL de solução precursora de Cu^{2+} .

A mistura foi mantida em agitação enquanto era irradiado por um acelerador de feixe de elétrons JOB 188 (Dynamitron®) com 1,5 MeV de energia e corrente de 25 mA, localizado no Centro de Tecnologia das Radiações (CTR-IPEN/CNEN). Após a etapa de redução foram realizadas as etapas de lavagem com excesso de água e depois a secagem em estufa a 75 °C por cerca de 2h.

Figura 6 - Esquema de preparação dos catalisadores AuCu/TiO_2 , Au/TiO_2 e Cu/TiO_2 por feixe de elétrons (FE)

Fonte: Autoria própria.

4.2 Caracterizações

Todos os catalisadores tanto pela metodologia por boro-hidreto de sódio quanto por feixe de elétrons foram caracterizados pelas técnicas de espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDX), com o intuito de determinar a composição química do catalisador de forma semiquantitativa; difração de raios X (DRX) para visualizar a

estrutura cristalina dos metais presentes no catalisador por meio de padrões de difração, microscopia eletrônica de transmissão (MET) para observar a morfologia e distribuição das partículas e a técnica de redução a temperatura programada (RTP-H₂) de modo a detectar as espécies redutíveis presentes no catalisador.

4.2.1 Espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDX)

A composição química dos catalisadores foi determinada de forma semiquantitativa usando um microscópio de varredura analítica JEOL, modelo JSM-6010LA com um feixe de elétrons de 20 kV equipado com analisador multicanal (analisador de espectro). As amostras foram fixadas em *stub* de alumínio com o auxílio da tinta de carbono que funciona também como condutor elétrico. Foram coletados dados em pontos aleatórios da amostra e o resultado final corresponde à média desses pontos.

4.2.2 Difração de raios X (DRX)

A análise de DRX foi feita em um difratômetro Rigaku modelo Multiflex, fonte de radiação Cu K α ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) com varredura a 2θ de 20° a 90°, com passo de contagem de 0,06° e contagem de 4 s.

4.2.3 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

A distribuição das nanopartículas foi obtida por microscópio eletrônico de transmissão JEOL, modelo JEM-2100 (200 kV). Para a análise foi preparada uma suspensão de cada catalisador em 2-propanol, onde esta foi homogeneizada em um sistema de ultrassom. Posteriormente, uma alíquota da amostra foi depositada sobre uma grade de cobre (0,3 cm de diâmetro) com um filme de carbono. Em média, foram tomadas 10 micrografias para cada amostra, de forma que a coleção de dados permitisse a construção de histogramas que representassem a distribuição do tamanho da nanopartículas. A determinação do tamanho das partículas foi efetuada utilizando-se o software Lince®.

4.2.4 Redução a temperatura programada (RTP-H₂)

A técnica de redução a temperatura programada foi realizada em equipamento ChemBET Pulsar TPR/TPD com a adição de 50 mg de catalisador em um tubo de quartzo. A amostra foi aquecida de temperatura ambiente até 750 °C com taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹ sob uma vazão de gás de 30 mL min⁻¹ e composição de 10% vol H₂/N₂. O consumo de H₂ foi medido utilizando um detector de condutividade térmica (TCD).

4.3 Testes Catalíticos

Os catalisadores preparados por ambas as metodologias foram avaliados em um reator de leito fixo na faixa de temperatura de 20 °C a 150 °C utilizando-se 100 mg de catalisador. Foi utilizada uma mistura de gás contendo (% vol): 1% CO, 1% de O₂ ($\lambda = 2$) e 98% de H₂, com vazão de 25 mL min⁻¹ resultando em uma velocidade espacial de 15000 mL g_{cat}⁻¹ h⁻¹. Os produtos obtidos foram analisados por cromatografia a gás em cromatógrafo da marca Agilent Technologies, modelo 7890 A, e quantificados pelos detectores de condutividade térmica, TCD e por ionização por chama, FID. Para avaliar o desempenho de cada catalisador foi calculada a conversão de CO, a seletividade a CO₂ e a conversão de O₂, de acordo com as Equações 15-17:

$$\text{Conversão de CO (\%)} = \frac{([\text{CO}]_i - [\text{CO}]_f) \times 100}{[\text{CO}]_i} \quad (15)$$

$$\text{Seletividade a CO}_2 \text{ (\%)} = \frac{([\text{O}_2]_i - [\text{O}_2]_f) \times 100}{[\text{O}_2]_i} \quad (16)$$

$$\text{Conversão de O}_2 \text{ (\%)} = \frac{0,5 \times [\text{CO}_2] \times 100}{([\text{O}_2]_i - [\text{O}_2]_f)} \quad (17)$$

onde: $[\text{CO}]_i$ = concentração inicial de CO

$[\text{CO}]_f$ = concentração final de CO

$[\text{O}_2]_i$ = concentração inicial de O_2

$[\text{O}_2]_f$ = concentração final de O_2

$[\text{CO}]_2$ = concentração de CO_2 formado

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Avaliação dos catalisadores preparados usando boro-hidreto de sódio como agente redutor

5.1.1 Espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDX)

Os resultados da análise química elementar por EDX para os catalisadores preparados utilizando boro-hidreto de sódio estão apresentados na Tabela 3. A análise foi feita de forma semiquantitativa e mostrou que as quantidades de Au presentes em todos os catalisadores estão próximas aos valores nominais. Já as quantidades de Cu estão abaixo dos valores nominais para todos os catalisadores. No entanto, convém ressaltar que estas análises foram feitas de forma semiquantitativa e que as quantidades de Au e Cu determinadas pela técnica EDX apresentam uma tendência de aumento destes valores com o aumento dos valores nominais da amostra.

Tabela 3 - Análise química elementar por EDX para os catalisadores por boro-hidreto de sódio

Catalisador	Experimental (% massa)		
	Au	Cu	TiO ₂
1Cu/TiO ₂	-	0,35	99,65
0,1Au 0,9Cu/TiO ₂	0,1	0,45	99,45
0,25Au 0,75Cu/TiO ₂	0,31	0,29	99,4
0,50Au 0,50Cu/TiO ₂	0,73	0,25	98,92
0,75Au 0,25Cu/TiO ₂	0,87	0,21	98,92
0,9 Au 0,1Cu/TiO ₂	0,96	0,06	98,98
1Au/TiO ₂	0,99	-	99,01

Fonte: Autoria própria.

5.1.2 Difração de raios X (DRX)

Os difratogramas de raios X para os catalisadores são mostrados na Figura 7, onde podemos observar para todas as amostras picos relacionados à estrutura tetragonal do TiO_2 P25 Degussa-Evonick, a qual possui 75% de fase anatase e apresenta picos de difração em 2θ : $25,23^\circ$ (101), $37,72^\circ$ (004), $47,89^\circ$ (200), $53,77^\circ$ (105), $62,51^\circ$ (204) e 25% de fase rutilo 2θ com picos de difração em 2θ : $27,45^\circ$ (110), $36,10^\circ$ (101), e $54,36^\circ$ (211).

Figura 7- Difratogramas de raios X para os catalisadores preparados por boro-hidreto: (a) $1\text{Cu}/\text{TiO}_2$, (b) $0,1\text{Au}0,9\text{Cu}/\text{TiO}_2$, (c) $0,25\text{Au}0,75\text{Cu}/\text{TiO}_2$, (d) $0,5\text{Au}0,5\text{Cu}/\text{TiO}_2$, (e) $0,75\text{Au}0,25\text{Au}/\text{TiO}_2$, (f) $0,1\text{Cu}0,9\text{Au}/\text{TiO}_2$, (g) $1\text{Au}/\text{TiO}_2$

Fonte: Autoria própria.

Nos difratogramas não aparecem os picos relacionados aos metais Au e Cu com estrutura cúbica de face centrada (CFC) e os planos que difratam são (111), (200), (220), que correspondem respectivamente aos 2θ : $38,17^\circ$; $44,37^\circ$; $64,55^\circ$ para Au (#PDF 4-836) e $43,24^\circ$; $50,35^\circ$; $73,96^\circ$ para Cu (#PDF 4-784). Também não se observa a presença de CuO o qual apresenta estrutura monoclinica e picos de difração em 2θ : $35,5^\circ$ (002), $38,7^\circ$ (111) e $48,7^\circ$ (202) (#PDF 2-1041).

O não aparecimento desses picos pode estar associado à baixa concentração destas fases nos catalisadores e/ou ao diâmetro médio dos cristalitos com tamanhos menores que 5 nm [44]. Isso resulta em picos de baixa intensidade e alargados que na presença de picos cristalinos bem definidos e de alta intensidade do suporte de TiO_2 dificultam sua identificação.

5.1.3 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

A micrografia do catalisador Au/TiO_2 e o histograma de distribuição das partículas são mostrados na Figura 8. Observa-se para este catalisador a presença de partículas mais escuras com formato esférico dispersas no suporte de TiO_2 , as quais correspondem as nanopartículas de Au e apresentam um tamanho médio de aproximadamente 5 nm.

Figura 8 - Micrografia e histograma com o tamanho médio de partículas do catalisador Au/TiO_2 por boro-hidreto de sódio

Fonte: Autoria própria.

A micrografia referente ao catalisador Cu/TiO₂ é apresentada na Figura 9. Para esse catalisador não foi observada a presença de nanopartículas mais escuras como observado para o catalisador Au/TiO₂. Esse fato pode ocorrer porque o Cu e o Ti apresentam números atômicos bem próximos ($Z_{\text{Cu}} = 29$; $Z_{\text{Ti}} = 22$) o que pode causar uma falta de contraste de imagem, dificultando a sua visualização [54].

Outra explicação é que o Cu metálico formado ou mesmo o CuO que possa ter sido formado também ao invés de terem se aglomerado, formando nanopartículas tenham se espalhado na superfície do suporte de TiO₂ formando uma camada.

Figura 9 - Micrografia catalisador 1Cu/TiO₂ por boro-hidreto de sódio

Fonte: Autoria própria.

Na Figura 10 é apresentada a micrografia referente ao suporte de TiO₂ tratado com boro-hidreto de sódio. Comparando-se as duas imagens observa-se uma semelhança o que reafirma o que foi falado anteriormente ao indicar que o catalisador 1Cu/TiO₂ não formou nanopartículas esféricas e pode ter se espalhado sobre a superfície do TiO₂.

Figura 10 - Micrografia do suporte de TiO_2 tratado com boro-hidreto de sódio

Fonte: Autoria própria.

As micrografias e os histogramas de distribuição de partículas para os catalisadores que apresentam ambos os metais Au e Cu: $0,1\text{Au}_{0,9}\text{Cu}/\text{TiO}_2$, $0,25\text{Au}_{0,75}\text{Cu}/\text{TiO}_2$, $0,5\text{Au}_{0,5}\text{Cu}/\text{TiO}_2$, $0,75\text{Au}_{0,25}\text{Cu}/\text{TiO}_2$ e $0,9\text{Au}_{0,1}\text{Cu}/\text{TiO}_2$ são apresentadas nas Figuras 11-15. Observa-se nestas micrografias que com o aumento da quantidade de Au nestas amostras a presença de nanopartículas mais escuras com formato esférico dispersas sobre o suporte de TiO_2 e com tamanhos médios na faixa de 3-5 nm torna-se mais evidente. O catalisador $0,5\text{Au}_{0,5}\text{Cu}/\text{TiO}_2$ (Figura 13) apresentou o menor tamanho médio de partícula de $2,9 \pm 0,7$ nm, já o catalisador $1\text{Au}/\text{TiO}_2$ (Figura 8) apresentou o maior tamanho médio de partículas ($4,9 \pm 1,2$ nm). Esses resultados sugerem que a presença do Cu contribuiu para diminuição do tamanho médio das nanopartículas de Au nos catalisadores AuCu/TiO_2 , como também observado por Chimentão e colaboradores [55].

Figura 11 - Micrografia e histograma com tamanho médio de partículas (nm) em função da frequência relativa (%) do catalisador 0,1Au0,9Cu/TiO₂ por boro-hidreto de sódio

Fonte: Autoria própria.

Figura 12 - Micrografia e histograma com tamanho médio de partículas (nm) em função da frequência relativa (%) do catalisador 0,25Au0,75Cu/TiO₂ por boro-hidreto de sódio

Fonte: Autoria própria.

Figura 13 - Micrografia e histograma com tamanho médio de partículas (nm) em função da frequência relativa (%) do catalisador 0,5Au0,5Cu/TiO₂ por boro-hidreto de sódio

Fonte: Autoria própria.

Figura 14 - Micrografia e histograma com tamanho médio de partículas (nm) em função da frequência relativa (%) do catalisador 0,75Au0,25Cu/TiO₂ por boro-hidreto de sódio

Fonte: Autoria própria.

Figura 15 - Micrografia e histograma com tamanho médio de partículas (nm) em função da frequência relativa (%) do catalisador 0,9Au0,1Cu/TiO₂ por boro-hidreto de sódio

Fonte: Autoria própria.

A fim de determinar como as espécies de Au e Cu encontram-se espalhadas sobre o suporte de TiO₂ nos catalisadores AuCu/TiO₂ foi utilizada a técnica de microscopia eletrônica de transmissão por varredura de campo escuro anular de alto ângulo (HAADF-STEM), o mapeamento por EDX e a varredura de linha como mostrado na Figura 16 para o catalisador 0,5Au0,5Cu/TiO₂.

Observa-se na imagem de HAADF-STEM a presença de pontos brilhantes de tamanhos pequenos (média de 3 nm), o que é proveniente das diferenças entre os números atômicos dos metais e do elemento de suporte, contribuindo para um alto contraste na imagem, mostrando que as nanopartículas metálicas estão dispersas no suporte de TiO₂. O mapeamento EDX e a varredura de linha confirmaram que o Au está localizado exclusivamente na posição destes pontos brilhantes, enquanto o Cu encontra-se distribuído pela superfície do TiO₂ e também em posições em contato próximo com Au, mostrando a existência de interfaces entre o Au, o Cu e o suporte TiO₂.

Figura 16 - Imagem de HAADF-STEM, mapeamento por EDX e varredura de linha para catalisador $0,5\text{Au}0,5\text{Cu}/\text{TiO}_2$ por boro-hidreto de sódio

Fonte: Autoria própria.

5.1.4 Redução a temperatura programada (RTP-H₂)

Os perfis de redução para o suporte de TiO₂ e para os catalisadores são apresentados na Figura 17. O perfil de TPR-H₂ do suporte de TiO₂ (P25 Degussa-Evonick) não apresentou picos de redução, como já descrito na literatura [56, 57], enquanto que o catalisador Cu/TiO₂ apresentou um pico de redução bem definido ao redor de 160 °C.

Figura 17 – Consumo de H₂ (u.a) em função da temperatura para os catalisadores por boro-hidreto de sódio: (a) 1Cu/TiO₂; (b) 0,1Au0,9Cu/TiO₂; (c) 0,25Au0,75Cu/TiO₂; (d) 0,5Au0,5Cu/TiO₂; (e) 0,75Au0,25Cu/TiO₂; (f) 0,9Au0,1Cu/TiO₂; (g) 1Au/TiO₂ e o suporte de TiO₂ tratado com boro-hidreto de sódio (corrente reacional: 10%vol H₂ e 90%vol N₂, vazão de 30 mL min⁻¹)

Fonte: Autoria própria.

De acordo com a literatura [58–61] o catalisador Cu/TiO₂ pode apresentar no perfil de RTP-H₂ um pico na região de 200 °C, o qual corresponde as nanopartículas de CuO bem dispersas no suporte e um pico acima de 200 °C que corresponde a partículas maiores e ao bulk de CuO na superfície do suporte de TiO₂. O perfil do catalisador de Au/TiO₂ não apresentou picos de redução abaixo de 200 °C, sugerindo que os íons Au³⁺ foram reduzidos pelo boro-hidreto de sódio e encontram-se na forma metálica.

Para os catalisadores com maiores teores de Au como 0,9Au0,1Cu/TiO₂, 0,75Au0,25Cu/TiO₂ não foram observados picos em temperaturas inferiores a 300 °C, enquanto que para os catalisadores com maiores teores de Cu como 0,5Au0,5Cu/TiO₂, 0,25Au0,75Cu/TiO₂ e 0,1Au0,9Cu/TiO₂ observa-se para todos eles a presença de um pico bem definido em torno de 160 °C. Assim, os resultados sugerem que os catalisadores preparados pela metodologia do boro-hidreto de sódio exibem a maior parte do Au na forma metálica, enquanto a maior parte do Cu está na forma de óxido. Além disso, observa-se para todos os catalisadores preparados, com exceção do suporte de TiO₂, a presença de picos de menor intensidade na região entre 350 °C e 450 °C e um pico de maior intensidade a aproximadamente 550 °C.

Kang e colaboradores [62] descreveram que em temperaturas próximas de 400 °C os catalisadores suportados em TiO₂ podem exibir picos que podem ser atribuídos à redução das espécies Ti⁴⁺ e Ti³⁺ da estrutura da anatase do TiO₂, enquanto que, Morgado e colaboradores [63] e também Ramírez e Gutiérrez-Alejandre [64] observaram no perfil de TPR-H₂ do suporte puro de TiO₂ anatase um pico de redução ao redor de 570 °C. Portanto, a presença de diferentes picos nestas duas regiões dos catalisadores AuCu/TiO₂ pode ser atribuída à redução de espécies resultantes da forte interação entre as espécies de Au e Cu e o suporte de TiO₂ (na região entre 350-450 °C) e de sítios onde ocorre uma fraca interação entre estas espécies (próximas 570 °C), pois no caso desse trabalho, o suporte TiO₂ P25 não apresentou picos de redução no perfil de TPR-H₂.

5.1.5 Testes Catalíticos

Os resultados dos testes catalíticos para a conversão de CO, a seletividade a CO₂ e o consumo de O₂ para os catalisadores sintetizados por redução por boro-hidreto de sódio são apresentados nas Figuras 18 a 20, respectivamente. Nestas Figuras são apresentados os resultados do 2º ciclo catalítico, sendo que o 1º ciclo teve como função realizar a ativação do catalisador.

Figura 18 - Conversão de CO (%) em função da temperatura (°C) para os catalisadores por boro-hidreto de sódio (corrente reacional: 1% CO, 1% O₂, 98% H₂, temperaturas variando de 20 °C, 50 °C, 75 °C, 100 °C e 150 °C com velocidade reacional de 1500 mL g_{cat}⁻¹ h⁻¹)

Fonte: Autoria própria.

Figura 19 - Seletividade a CO_2 (%) em função da temperatura ($^{\circ}\text{C}$) para catalisadores por boro-hidreto de sódio (corrente reacional: 1% CO , 1% O_2 , 98% H_2 , temperaturas variando de 20 $^{\circ}\text{C}$, 50 $^{\circ}\text{C}$, 75 $^{\circ}\text{C}$, 100 $^{\circ}\text{C}$ e 150 $^{\circ}\text{C}$ com velocidade reacional de 1500 $\text{mL g}_{\text{cat}}^{-1} \text{h}^{-1}$)

Fonte: Autoria própria.

O catalisador 1Au/TiO_2 apresentou máxima conversão de CO de 54% e seletividade a CO_2 de 26% em 75 $^{\circ}\text{C}$ com conversão de 100% de O_2 . A partir dessa temperatura há uma queda na conversão de CO , acompanhada da queda de seletividade. A seletividade a CO_2 foi baixa ao longo da reação, apresentando um máximo de 30% em 50 $^{\circ}\text{C}$, onde o consumo de O_2 foi de 70%.

O catalisador 1Cu/TiO_2 apresentou conversões de CO abaixo de 10% na faixa de 20-80 $^{\circ}\text{C}$, região onde também houve pouco consumo de O_2 . Somente em 150 $^{\circ}\text{C}$ foi obtido um melhor resultado, com conversão máxima de CO de 75% e seletividade a CO_2 de 48%, com 100% de conversão de O_2 o que, de acordo com a literatura é

considerado um comportamento aceitável, pois os catalisadores à base de Cu que apresentam melhores conversões de CO em temperaturas acima de 150 °C [65,66].

Figura 20 - Conversão de O₂ (%) em função da temperatura (°C) para catalisadores por boro-hidreto de sódio (corrente reacional: 1% CO, 1%O₂, 98% H₂, temperaturas variando de 20 °C, 50 °C, 75 °C, 100 °C e 150 °C com velocidade reacional de 1500 mL g_{cat}⁻¹ h⁻¹)

Fonte: Autoria própria.

A seletividade a CO_2 foi melhorando com o aumento da temperatura, atingindo um máximo de 65% em 100 °C, já a conversão de O_2 manteve-se abaixo de 20% nas temperaturas de 20-100 °C, apresentando 100% de conversão em 150 °C. Liao e colaboradores [67] reforçam que os catalisadores de Au apresentam elevada conversão de CO em temperaturas abaixo de 100 °C e os catalisadores de Cu tem comportamento contrário. Já na faixa entre 110-180 °C os catalisadores de Cu tem uma melhora na conversão de CO enquanto que os de Au apresentam uma queda de atividade.

O catalisador de composição 0,1Au0,9Cu/TiO₂ apresentou uma melhora na atividade catalítica ao ser comparado ao catalisador monometálico Cu/TiO₂, obtendo conversão de CO entre 10-50% na faixa de temperatura de 20-100 °C com máxima conversão de CO de 62% com seletividade a CO_2 de 35% a 150 °C. A seletividade a CO_2 foi aumentando conforme o aumento de temperatura, atingindo o máximo de 57% a 75 °C; após essa temperatura a seletividade diminuiu. O O_2 foi sendo consumido ao longo da reação com o aumento da temperatura, sendo totalmente convertido ao final da reação.

O catalisador de composição 0,25Au0,75Cu/TiO₂ apresentou conversão máxima de CO de 78%, com a seletividade a CO_2 de 52% em 100 °C, após essa temperatura há uma queda na conversão. A máxima seletividade a CO_2 foi de 58% em 75 °C, depois disso os valores diminuem e a quantidade de O_2 consumida vai aumentando com o aumento da temperatura de reação.

O catalisador 0,75Au0,25Cu/TiO₂ apresentou conversão máxima de CO de 91% e 41% de seletividade a CO_2 em 100 °C. A máxima seletividade foi de 68% em 75 °C, região onde o consumo de O_2 foi de 65%. A conversão de O_2 vai aumentando conforme o aumento da temperatura de reação, sendo totalmente consumido em 100 °C, temperatura onde foi obtida a conversão máxima para esse catalisador.

O catalisador 0,9Au0,1Cu/TiO₂ apresentou uma conversão máxima de CO de 73% com uma seletividade a CO_2 de 35% a 100 °C e onde o consumo de O_2 foi de 100%. A seletividade para esse catalisador foi baixa em comparação aos outros catalisadores bimetálicos, apresentando máximo de 42% em 75 °C.

O catalisador de composição 0,5Au0,5Cu/TiO₂ apresentou conversão de CO de 96% e seletividade a CO_2 de 67% a 75 °C, e nessa temperatura observou-se também 100% de conversão de O_2 . A 100 °C o catalisador obteve conversão máxima de CO de 98%, porém ocorreu uma diminuição na seletividade para 47%. Assim, para

o catalisador de composição $0,5\text{Au}0,5\text{Cu}/\text{TiO}_2$ que apresentou com conversões de CO de 98% e seletividade a CO_2 de 47% em 100°C foi realizado o teste de estabilidade (Figura 21), a fim de verificar se a alta conversão de CO e seletividade a CO_2 , são mantidas ao longo do tempo ou se há tendência ou não a desativação.

Figura 21 – Conversão de CO (%) e seletividade a CO_2 (%) em função do tempo (h) para catalisador $0,5\text{Au}0,5\text{Cu}/\text{TiO}_2$ por boro-hidreto de sódio (corrente reacional: 1% CO, 1% O_2 , 98% H_2 , temperatura de 100°C com velocidade reacional de $1500\text{ mL g}_{\text{cat}}^{-1}\text{ h}^{-1}$. Estabilidade por 24 h)

Fonte: Autoria própria.

O teste de estabilidade mostra que o catalisador manteve-se estável e ativo a 100°C ao longo das 24h de reação, apresentando conversões de CO acima de 90% e seletividade a CO_2 entre 45-50%.

Para todos os catalisadores bimetálicos AuCu/TiO₂ observou-se uma tendência de apresentarem maior atividade na conversão de CO na faixa de 75-100 °C e valores de seletividade a CO₂ na temperatura de 75 °C. Observou-se também uma relação entre a quantidade de Au presente no catalisador e o tamanho médio das nanopartículas de Au. A relação entre a conversão de CO, a quantidade de Au presente no catalisador e o tamanho médio das nanopartículas dos catalisadores AuCu/TiO₂ na temperatura de 75 °C está apresentada na Figura 22. Escolheu-se a temperatura de 75 °C, pois nessa temperatura de um modo geral os catalisadores apresentaram os melhores compromissos entre máxima conversão de CO e da seletividade a CO₂.

Figura 22 - Conversão de CO (%) em função da quantidade de Au (% massa) e do tamanho de partícula (nm) para os catalisadores por boro-hidreto de sódio a 75 °C

Fonte: Autoria própria.

O catalisador com menor quantidade de Au, em % em massa, $0,1\text{Au}0,9\text{Cu}/\text{TiO}_2$, apresentou tamanho de partícula de 3,5 nm e conversão de CO de 30%. Para o catalisador de composição $0,25\text{Au}0,75\text{Cu}/\text{TiO}_2$ a conversão de CO aumentou para 66% e o tamanho de nanopartícula não variou (3,6 nm). Para o catalisador de composição $0,5\text{Au}0,5\text{Cu}/\text{TiO}_2$ ocorreu uma diminuição do tamanho médio de nanopartícula para 2,9 nm e a conversão de CO aumentou para 96%. Com o aumento da quantidade de Au no catalisador $0,75\text{Au}0,25\text{Cu}/\text{TiO}_2$ observou-se um aumento do tamanho médio das nanopartículas para 3,9 nm e uma queda na conversão de CO para 77%. Para o catalisador $0,9\text{Au}0,1\text{Cu}/\text{TiO}_2$ o aumento de Au levou a um aumento do tamanho das nanopartículas para 4,6 nm e a uma queda da conversão de CO para 54%. Dessa forma, foi observado que existe uma quantidade ótima de Au e Cu no catalisador que leva a um menor tamanho médio das nanopartículas Au e a um aumento na conversão de CO. Além disso, os resultados de TPR- H_2 e de microscopia de alta resolução sugerem uma forte interação entre as espécies de Au e Cu e o suporte de TiO_2 o que também contribuem para este aumento de atividade, principalmente, quando os resultados são comparados aos catalisadores de Au/TiO_2 e Cu/TiO_2 .

Diversos trabalhos [10,11,68] têm apresentado resultados similares para catalisadores a base de Au, Cu e TiO_2 na reação CO-PROX e na oxidação do CO. Um trabalho reportado por Sangeetha e colaboradores [11] mostra uma melhora na atividade e seletividade para a reação CO-PROX com o emprego de catalisadores $\text{Au}/\text{CuO}_x\text{-TiO}_2$, onde uma quantidade ótima de 4,8% para o Cu foi observada. A melhora na atividade catalítica para estes catalisadores em relação ao Au/TiO_2 foi atribuída a presença de espécies CuO_x , o qual desempenhou um papel promotor, mas não como um sítio ativo. Eles consideram que se fosse um sítio ativo como o Au, maior o conteúdo de CuO_x maior seria a conversão de CO e, dessa forma, propuseram o $\text{CuO}_x\text{-TiO}_2$ como um fornecedor ou um armazenador de oxigênio.

Um recente estudo de Qi e colaboradores [68] confirmou a importância da presença de espécies de CuO para o efeito cooperativo entre Au e CuO para o catalisador Au/CuO na reação CO-PROX. O aumento da atividade catalítica só ocorre graças a forte interação entre essas espécies, demonstrando a importância da interface entre o Au e o CuO para a oxidação de CO.

Wang e colaboradores [10] estudaram efeitos sinérgicos em catalisadores de Au bimetálicos para a reação de oxidação de CO e observaram que para o catalisador

Au-Cu na forma de liga ocorre uma segregação de fases durante a oxidação do CO, formando uma estrutura semelhante a um core-shell Au@CuO_x, resultando em interfaces entre as espécies. Estudos FTIR de adsorção de CO mostraram que o CO adsorve nos sítios de Au⁰, enquanto as espécies de CuO_x foram responsáveis por fornecer oxigênio ativo da mesma maneira que os óxidos redutíveis.

5.2 Avaliação dos catalisadores preparados utilizando feixe de elétrons (FE)

Como o catalisador de composição $0,5\text{Au}0,5\text{Cu}/\text{TiO}_2$ apresentou a melhor resposta para a reação CO-PROX, escolheu-se então essa composição e os catalisadores monometálicos Au/TiO_2 e Cu/TiO_2 para os estudos da preparação de catalisadores por redução por feixe de elétrons.

5.2.1 Espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDX)

A Tabela 4 apresenta os resultados de análise elementar por EDX para o catalisador Au/TiO_2 preparado utilizando diferentes taxas de dose e dose total. Para os todos os catalisadores Au/TiO_2 preparados os valores obtidos por EDX foram bem próximos ao valor nominal, mostrando que praticamente todo o Au foi depositado no suporte de TiO_2 independente das taxas de dose e doses totais utilizadas.

Tabela 4 - Análise elementar por EDX para os catalisadores $0,5\text{Au}/\text{TiO}_2$ por feixe de elétrons

Catalisador	Taxa de dose (kGy s^{-1})	Dose total (kGy)	Experimental (% em massa)	
			Au	TiO_2
A1	1,6	144	0,48	99,52
A2	1,6	288	0,5	99,5
A3	8	144	0,57	99,43
A4	8	288	0,51	99,49
A5	8	576	0,36	99,64
A6	16	576	0,38	99,62
A7	32	576	0,43	99,57

Fonte: Autoria própria.

A Tabela 5 apresenta a análise elementar de EDX para o catalisador Cu/TiO₂ preparado utilizando diferentes taxas de dose e dose total.

Os resultados mostraram que para os catalisadores preparados a quantidade de Cu depositada aumenta com o aumento da taxa de dose e da dose total. Quantidades mais próximas das nominais foram obtidas somente utilizando taxa de dose acima de 8 kGy s⁻¹ e dose total 576 kGy. Vale ressaltar mais uma vez que estas análises foram efetuadas de forma semiquantitativa e, como observado anteriormente (item 5.1.1), os valores observados para o Cu sempre foram menores que o nominal.

Tabela 5 – Análise elementar por EDX para catalisadores 0,5Cu/TiO₂ por feixe de elétrons

Catalisador	Taxa de dose (kGy s ⁻¹)	Dose total (kGy)	Experimental (% em massa)	
			Cu	TiO ₂
C1	1,6	144	0,1	99,9
C2	1,6	288	0,03	99,97
C3	8	144	0,06	99,94
C4	8	288	0,15	99,85
C5	8	576	0,25	99,75
C6	16	576	0,3	99,7
C7	32	576	0,35	99,65

Fonte: Autoria própria.

A análise elementar de EDX para o catalisador 0,5Au0,5Cu/TiO₂ preparado utilizando diferentes taxas de dose e dose total é apresentada na Tabela 6.

Tabela 6 – Análise elementar por EDX para catalisadores 0,5Au0,5Cu/TiO₂ por feixe de elétrons

Catalisador	Taxa de dose (kGys ⁻¹)	Dose total (kGy)	Experimental (% em massa)		
			Au	Cu	TiO ₂
AC1	1,6	144	0,30	0	99,7
AC2	1,6	288	0,34	0	99,66
AC3	8	144	0,31	0	99,69
AC4	8	288	0,32	0	99,68
AC5	8	576	0,41	0,002	99,59
AC6	16	576	0,59	0,15	99,26
AC7	32	576	0,56	0,20	99,24

Fonte: Autoria própria.

Observa-se para o catalisador 0,5Au0,5Cu/TiO₂ que as quantidades de Au e Cu aumentam com o aumento da taxa de dose e dose total, comportamento semelhante ao observado para o catalisador Cu/TiO₂ e diferente do observado para o Au/TiO₂. No entanto, para este catalisador, os valores de Au e Cu mais próximos aos nominais só foram observados para a maior taxa de dose (32 kGy s⁻¹) e dose total (576 KGy).

5.2.2 Difração de raios-X (DRX)

Os difratogramas de raios X dos catalisadores 0,5Au/TiO₂ por feixe de elétrons são mostrados na Figura 23. Observa-se nestes difratogramas apenas os picos correspondentes à estrutura cristalina do suporte de TiO₂, P25 Degussa, com 75% anatase e 25% rutilo, conforme já mencionado na Seção 5.1.2. Não são observados os picos correspondentes a estrutura cristalina do Au, 2 θ : 38,17°; 44,37°; 64,55° (#PDF 4-836), devido à baixa concentração de Au presente nos catalisadores e/ou ao diâmetro médio dos cristalitos com tamanhos menores que 5 nm [44].

Figura 23 - Difratogramas de raios X para os catalisadores 0,5Au/TiO₂ por feixe de elétrons de acordo com a taxa de dose e dose total

Fonte: Autoria própria.

Não foram observadas diferenças nos perfis de difração, desde o catalisador A1 preparado com o menor valor de taxa de dose e dose total ($1,6 \text{ kGy s}^{-1}$ e 144 kGy) até o catalisador A7 com maiores valores de taxa de dose e dose total (32 kGy s^{-1} e 576 kGy). O que indicou que essas variações não tiveram influência nos resultados de análise de difração de raios X.

Os difratogramas de raios X obtidos para os catalisadores 0,5Cu/TiO₂ e 0,5Au0,5Cu/TiO₂ são apresentados nas Figuras 24 e 25.

Figura 24 - Difratomogramas de raios X para os catalisadores $0,5\text{Cu}/\text{TiO}_2$ por feixe de elétrons de acordo com a taxa de dose e dose total

Fonte: Autoria própria.

Para a Figura 24, relacionada aos catalisadores $0,5\text{Cu}/\text{TiO}_2$ com numeração correspondente a uma taxa de dose e dose total mais baixas até os valores mais elevados, observa-se os picos referentes ao padrão de difração da estrutura tetragonal do suporte de TiO_2 que está presente em maior quantidade na composição do catalisador. Os picos referentes a estrutura CFC do Cu metálico com picos 2θ em: $43,24^\circ$; $50,35^\circ$; $73,96^\circ$ (#PDF 4-784) e os picos correspondentes também a estrutura monoclinica do óxido de cobre II, CuO picos de difração em 2θ : $35,5^\circ$ (002), $38,7^\circ$ (111) e $48,7^\circ$ (202) (#PDF 2-1041) não são observados, o que pode ser explicado pela pequena quantidade desses materiais nos catalisadores em relação a estrutura cristalina do suporte.

Figura 25 - Difratogramas de raios X para os catalisadores 0,5Au0,5Cu/TiO₂ por feixe de elétrons de acordo com a taxa de dose e dose total

Fonte: Autoria própria.

Observa-se na Figura 25 apenas os picos correspondentes à estrutura cristalina do suporte de TiO₂. Não são observados em nenhum dos catalisadores os picos correspondentes a estrutura cristalina cúbica de face centrada (CFC) do Au metálico com picos em 2θ : 38,17°; 44,37°; 64,55° (#PDF 4-836) nem a estrutura cristalina do Cu, também CFC, com picos 2θ em: 43,24°; 50,35°; 73,96° (#PDF 4-784) e nem a presença de fases de óxidos de Cu como já descrito anteriormente (item 5.1.2).

5.2.3 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

As micrografias e os histogramas da distribuição dos tamanhos médios de partículas para os catalisadores de composição $0,5\text{Au}/\text{TiO}_2$ são apresentados nas Figuras 26-32.

Figura 26 - Micrografia e histograma com tamanho médio de partículas (nm) em função da frequência relativa (%) do catalisador A1 (taxa de dose: $1,6 \text{ kGy s}^{-1}$; dose total: 144 kGy)

Fonte: Autoria própria.

Figura 27 - Micrografia e histograma com tamanho médio de partículas (nm) em função da frequência relativa (%) dos catalisadores A2 (taxa de dose: $1,6 \text{ kGy s}^{-1}$; dose total: 288 kGy)

Fonte: Autoria própria.

Figura 28 - Micrografia e histograma com tamanho médio de partículas (nm) em função da frequência relativa (%) do catalisador A3 (taxa de dose: 8 kGy s⁻¹; dose total: 144 kGy)

Fonte: Autoria própria.

Figura 29 - Micrografia e histograma com tamanho médio de partículas (nm) em função da frequência relativa (%) do catalisador A4 (taxa de dose: 8 kGy s⁻¹; dose total: 288 kGy)

Fonte: Autoria própria.

Figura 30 - Micrografia e histograma com tamanho médio de partículas (nm) em função da frequência relativa (%) do catalisador A5 (taxa de dose: 8 kGy s⁻¹; dose total: 576 kGy)

Fonte: Autoria própria.

Figura 31 - Micrografia e histograma com tamanho médio de partículas (nm) em função da frequência relativa (%) do catalisador A6 (taxa de dose: 16 kGy s⁻¹; dose total: 576 kGy)

Fonte: Autoria própria.

Figura 32 - Micrografia e histograma com tamanho médio de partículas (nm) em função da frequência relativa (%) do catalisador A7 (taxa de dose: 32 kGy s⁻¹; dose total: 576 kGy)

Fonte: Autoria própria.

Ao contrário do observado para os catalisadores Au/TiO₂ preparados utilizando boro-hidreto como agente redutor que apresentou tamanho médio de cerca de 5 nm (item 5.1.3), todos os catalisadores Au/TiO₂ preparados por feixe de elétrons com diferentes taxas de dose e dose total apresentaram tamanho médio de partículas maiores na faixa de 8-10 nm. Assim, o aumento da taxa de dose e da dose total parecem influenciar pouco no tamanho médio das nanopartículas.

Resultados semelhantes foram descritos por Nguyen e colaboradores [69] que estudaram a síntese de nanopartículas de Au por feixe de elétrons utilizando taxa de dose de 5 kGy s⁻¹ e variando a dose total em 7, 14 e 21 kGy, obtendo-se tamanhos de partícula de 7,1 nm, 6,8 nm e 7,0 nm, respectivamente.

As micrografias de transmissão eletrônica dos catalisadores 0,5Cu/TiO₂ são mostradas nas Figuras 33-39.

Figura 33 - Micrografia do catalisador C1 (taxa de dose: $1,6 \text{ kGy s}^{-1}$; dose total: 144 kGy)

Fonte: Autoria própria.

Figura 34 – Micrografia do catalisador C2 (taxa de dose: $1,6 \text{ kGy s}^{-1}$; dose total: 288 kGy)

Fonte: Autoria própria.

Figura 35 – Micrografia do catalisador C3 (taxa de dose: 8 kGy s⁻¹; dose total: 144 kGy)

Fonte: Autoria própria.

Figura 36 – Micrografia do catalisador C4 (taxa de dose: 8 kGy s⁻¹; dose total: 288 kGy)

Fonte: Autoria própria.

Figura 37 – Micrografia do catalisador C5 (taxa de dose: 8 kGy s⁻¹; dose total: 576 kGy)

Fonte: Autoria própria.

Figura 38 – Micrografia do catalisador C6 (taxa de dose: 16 kGy s⁻¹; dose total: 576 kGy)

Fonte: Autoria própria.

Figura 39 – Micrografia do catalisador C7 (taxa de dose: 32 kGy s⁻¹; dose total: 576 kGy)

Fonte: Autoria própria.

Mais uma vez não se observa para os catalisadores Cu/TiO₂ a presença de nanopartículas como já descrito no item 5.1.3. Observa-se uma semelhança nas micrografias de todos os catalisadores 0,5Cu/TiO₂ por feixe de elétrons e apesar da variação da condição reacional, como o aumento na taxa de dose e dose total não houve influência na mudança do comportamento morfológico desses catalisadores.

As micrografias e os histogramas da distribuição dos tamanhos médio de partículas para os catalisadores de composição 0,5Au0,5Cu/TiO₂ estão nas Figuras 40-46.

Figura 40 - Micrografia e histograma com tamanho médio de partículas (nm) em função da frequência relativa (%) do catalisador AC1 (taxa de dose: $1,6 \text{ kGy s}^{-1}$, dose total: 144 kGy)

Fonte: Autoria própria.

Figura 41 - Micrografia e histograma com tamanho médio de partículas (nm) em função da frequência relativa (%) do catalisador AC2 (taxa de dose: $1,6 \text{ kGy s}^{-1}$, dose total: 288 kGy)

Fonte: Autoria própria.

Figura 42 - Micrografia e histograma com tamanho médio de partículas (nm) em função da frequência relativa (%) do catalisador AC3 (taxa de dose: 8 kGy s⁻¹, dose total: 144 kGy)

Fonte: Autoria própria.

Figura 43 - Micrografia e histograma com tamanho médio de partículas (nm) em função da frequência relativa (%) do catalisador AC4 (taxa de dose: 8 kGy s⁻¹, dose total: 288 kGy)

Fonte: Autoria própria.

Figura 44 - Micrografia e histograma com tamanho médio de partículas (nm) em função da frequência relativa (%) do catalisador AC5 (taxa de dose: 8 kGy s^{-1} , dose total: 576 kGy)

Fonte: Autoria própria.

Figura 45 - Micrografia e histograma com tamanho médio de partículas (nm) em função da frequência relativa (%) do catalisador AC6 (taxa de dose: 16 kGy s^{-1} , dose total: 576 kGy)

Fonte: Autoria própria.

Figura 46 - Micrografia e histograma com tamanho médio de partículas (nm) em função da frequência relativa (%) do catalisador AC7 (taxa de dose: 32 kGy s⁻¹, dose total: 576 kGy)

Fonte: Autoria própria.

Para os catalisadores AuCu/TiO₂ preparados por feixe de elétrons observa-se que com o aumento das taxas de dose e dose total há uma tendência de diminuição do tamanho médio de nanopartículas de cerca de 12-13 nm para cerca de 7-8 nm.

Como descrito para a análise de EDX no item anterior observa-se um aumento das quantidades de Au e Cu depositadas com o aumento da taxa de dose e dose total, assim, como observado para os catalisadores AuCu/TiO₂ a deposição simultânea de Au e Cu contribui para a diminuição do tamanho médio das nanopartículas.

É relatado na literatura [70] que a taxa de dose é um fator que pode influenciar a taxa de crescimento e o tamanho das nanopartículas, sendo isto mais evidente para o caso de nanopartículas bimetálicas. Foi demonstrado que baixas taxas de dose e, consequentemente, baixas taxas de redução levam à formação de pequenas quantidades de núcleos metálicos e a um excesso de íons metálicos na solução.

Consequentemente, estes íons podem adsorver na superfície dos núcleos formados e quando reduzidos levar a um processo de aglomeração como mostrado na Figura 47. Por outro lado, se uma alta taxa de dose é usada, a maioria dos íons metálicos presentes na solução é consumida durante o processo de nucleação levando a uma baixa concentração destes íons não reduzidos em solução em comparação aos núcleos formados e, portanto, nanopartículas menores em tamanhos são formadas usando uma alta taxa de dose [69].

Figura 47 - Esquema representativo da influência da (A) alta taxa de dose (B) baixa taxa de dose causada pela nucleação e crescimento de nanopartículas de Au.

Fonte: Adaptado de Ref. [70].

Alguns trabalhos ainda relatam o uso de agentes estabilizantes para evitar a aglomeração das nanopartículas de Au formadas, contribuindo assim para a redução do tamanho. Yang e colaboradores [71] relataram o uso de NaHCO_3 que tem efeito de mudar o tamanho e distribuição das nanopartículas para valores entre 10-15 nm. Lee e colaboradores [72] utilizaram o brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) como agente estabilizante e obteve nanopartículas de 5 nm. Meyre e colaboradores [73] utilizaram como agentes estabilizantes a fosfatidilcolina, a monooleína e a octadecilamina e obtiveram nanopartículas de 2,9 nm. Akhavan e colaboradores [74] sintetizaram nanopartículas de Au com uso de albumina sérica bovina (BSA) como agente estabilizante e utilizaram taxas de dose de 2,5; 5 e 10 kGy obtendo nanopartículas de 2,3 a 7,5 nm.

Hanžić e colaboradores [75] prepararam nanopartículas utilizando citrato como agente estabilizante obtendo nanopartículas com tamanhos entre 10-12 nm. Vo e colaboradores [76] utilizaram quitosana como agente estabilizante e obtiveram nanopartículas de 27, 12 e 7 nm irradiadas com as respectivas doses de 5, 10 e 15 kGy, o que mostra que em maior dose ocorreu uma diminuição no tamanho das nanopartículas. No entanto, a remoção desses agentes estabilizantes nem sempre é fácil e a presença de resíduos pode prejudicar o processo catalítico.

5.2.4 Redução a temperatura programada (RTP- H_2)

Os resultados de redução a temperatura programada para os catalisadores de composição $0,5\text{Cu}/\text{TiO}_2$ são apresentados na Figura 48.

Para os catalisadores C1 e C2 não observamos picos de redução em toda a faixa de temperatura. Para estes catalisadores observamos que não ocorreu a deposição de Cu (item 5.2.1 – Tabela 5) e, assim, estes materiais são praticamente o suporte de TiO_2 . A partir da amostra C3 até C7 observa-se que ocorre um aumento da quantidade de Cu nestas amostras e, para estes casos, observa-se nos perfis de TPR destes materiais um pico ao redor de 200 °C que aumenta de intensidade com o aumento da quantidade de Cu e que corresponde as espécies de óxido de cobre que são reduzidas a Cu metálico [58–61].

Figura 48 – Consumo de H_2 (u.a) em função da temperatura ($^{\circ}C$) para os catalisadores $0,5Cu/TiO_2$ com variações de taxa de dose e dose total (corrente reacional: 10%vol H_2 e 90%vol N_2 , vazão de 30 mL min^{-1})

Fonte: Autoria própria.

Vale ressaltar que para todos os catalisadores preparados não se observa a presença de picos de menor intensidade na região entre 350 $^{\circ}C$ e 450 $^{\circ}C$ e um pico de maior intensidade a aproximadamente 550 $^{\circ}C$ como observado para os catalisadores preparados usando boro-hidreto de sódio (item 5.1.4). Portanto, para estes catalisadores preparado por feixe de elétrons a ausência destes picos nestas duas regiões possa ser atribuída a uma fraca interação entre as espécies de Cu e o suporte de TiO_2 , ao contrário do foi observado para os catalisadores preparados por boro-hidreto de sódio.

Os resultados de redução a temperatura programada para catalisadores $0,5Au0,5Cu/TiO_2$ são apresentados na Figura 49.

Figura 49 – Consumo de H_2 (u.a) em função da temperatura ($^{\circ}C$) para os catalisadores $0,5Au0,5Cu/TiO_2$ com variações de taxa de dose e dose total (corrente reacional: 10%vol H_2 e 90%vol N_2 , vazão de 30 mL min^{-1})

Fonte: Autoria própria.

Como mostrado no item 5.2.1 – Tabela 6, para todos os catalisadores AC1-AC7 foi determinado à presença de Au em sua composição, enquanto que, a presença de Cu só foi observada para os catalisadores AC6 e AC7 e, assim, somente esses materiais apresentam um pico na região entre $150\text{ }^{\circ}C$ e $200\text{ }^{\circ}C$ relacionado a redução de espécies de óxido de cobre em Cu metálico [58–61]. Não se observa no perfil dos catalisadores AC1 – AC7 a presença de outros picos de redução abaixo de $200\text{ }^{\circ}C$ sugerindo que os íons Au^{3+} foram reduzidos e encontram-se na forma metálica. Para estes catalisadores também não foi observado a presença de picos de menor intensidade na região entre $350\text{ }^{\circ}C$ e $450\text{ }^{\circ}C$ e um pico de maior intensidade a

aproximadamente 550 °C sugerindo uma fraca interação entre as espécies metálicas e o suporte de TiO₂ quando estes materiais são preparados utilizando o feixe de elétrons.

5.2.5 Testes Catalíticos

Os gráficos de conversão de CO, seletividade a CO₂ e conversão de O₂ na faixa de temperatura de 20 a 150 °C para os catalisadores 0,5Au/TiO₂ são apresentadas nas Figuras 50, 51 e 52.

Figura 50 - Conversão de CO (%) em função da temperatura (°C) para catalisadores 0,5Au/TiO₂ por feixe de elétrons com variações de taxa de dose e dose total (corrente reacional: 1% CO, 1%O₂, 98% H₂, temperaturas variando de 20 °C, 50 °C, 75 °C, 100 °C e 150 °C com velocidade reacional de 1500 mL g_{cat}⁻¹ h⁻¹)

Fonte: Autoria própria.

Figura 51 - Seletividade a CO_2 (%) em função da temperatura ($^{\circ}\text{C}$) para catalisadores $0,5\text{Au/TiO}_2$ por feixe de elétrons com variações de taxa de dose e dose

Figura 52 - Conversão de O_2 (%) em função da temperatura ($^{\circ}\text{C}$) para catalisadores $0,5\text{Au/TiO}_2$ por feixe de elétrons com variações de taxa de dose e dose total

Fonte: Autoria própria.

Observa-se que para todos os catalisadores A1-A7 uma baixa atividade na conversão do CO, baixa seletividade a CO₂ e baixo consumo de O₂ até 80 °C. A conversão máxima de CO foi observada na temperatura de 100 °C para todos os catalisadores, apesar disso, estes valores são encontrados abaixo de 40%. Acima de 80 °C o consumo de O₂ aumenta fortemente, no entanto, os valores de seletividade são bastante baixos mostrando que a oxidação do H₂ passa a ocorrer preferencialmente. A baixa atividade destes catalisadores pode estar relacionada ao tamanho das nanopartículas de Au (na faixa de 8-10 nm) e a fraca interação entre elas e o suporte de TiO₂.

Os resultados de conversão de CO, seletividade a CO₂ e conversão de O₂ na faixa de 20 a 150 °C para os catalisadores 0,5Cu/TiO₂ são apresentados nas Figuras 53, 54 e 55.

Figura 53 - Conversão de CO (%) em função da temperatura (°C) para catalisadores 0,5Cu/TiO₂ por feixe de elétrons com variações de taxa de dose e dose total (corrente reacional: 1% CO, 1%O₂, 98% H₂, temperaturas variando de 20 °C, 50 °C, 75 °C, 100 °C e 150 °C com velocidade reacional de 1500 mL g_{cat}⁻¹ h⁻¹)

Fonte: Autoria própria.

Figura 54 - Seletividade a CO_2 (%) em função da temperatura ($^{\circ}\text{C}$) para catalisadores $0,5\text{Cu}/\text{TiO}_2$ por feixe de elétrons com variações de taxa de dose e dose total

Figura 55 - Conversão de O_2 em função da temperatura para catalisadores $0,5\text{Cu}/\text{TiO}_2$ por feixe de elétrons em ordem de intensidade de taxa de dose e dose total

Fonte: Autoria própria.

Para os catalisadores Cu/TiO₂ observou-se alguma atividade na conversão de CO apenas para C6 e C7, onde houve a deposição de Cu no material (item 5.2.1 – Tabela 5), porém isto ocorreu somente na temperatura de 150 °C e os valores são bastante baixos (próximos de 20%). O catalisador Cu/TiO₂ preparado pelo método do boro-hidreto mostrou-se também mais ativo (item 5.1.5) que os materiais preparados utilizando feixe de elétrons.

Os resultados de conversão de CO, seletividade a CO₂ e conversão de O₂ para os catalisadores 0,5Au0,5Cu/TiO₂ são apresentados nas Figuras 56, 57 e 58.

Figura 56 - Conversão de CO (%) em função da temperatura (°C) para catalisadores 0,5Au0,5Cu/TiO₂ por feixe de elétrons com variações de taxa de dose e dose total (corrente reacional: 1% CO, 1% O₂, 98% H₂, temperaturas variando de 20 °C, 50 °C, 75 °C, 100 °C e 150 °C com velocidade reacional de 1500 mL g_{cat}⁻¹ h⁻¹)

Fonte: Autoria própria.

Figura 57 - Seletividade a CO_2 (%) em função da temperatura ($^{\circ}\text{C}$) para catalisadores $0,5\text{Au},0,5\text{Cu}/\text{TiO}_2$ por feixe de elétrons com variações de taxa de dose e dose total

Figura 58 - Conversão de O_2 (%) em função da temperatura ($^{\circ}\text{C}$) para catalisadores $0,5\text{Au},0,5\text{Cu}/\text{TiO}_2$ por feixe de elétrons com variações de taxa de dose e dose total

Fonte: Autoria própria.

Os catalisadores bimetálicos AuCu/TiO₂ (AC1 – AC7) preparados por feixe de elétrons apresentaram uma baixa conversão de CO até a temperatura de 100 °C (abaixo de 20%) e somente para os catalisadores AC5, AC6 e AC7, que apresentam mesma dose total (576 kGy) e taxas de dose de 8, 16 e 32 kGy s⁻¹, respectivamente, onde ocorreu a deposição do metal Cu no material (item 5.2.1 – Tabela 6) observou-se um aumento de atividade catalítica a 150 °C.

Assim, mais uma vez, a baixa atividade destes catalisadores pode estar relacionada ao tamanho das nanopartículas de Au (na faixa de 8-13 nm) e a fraca interação entre as espécies de Au e Cu e o suporte de TiO₂.

6 CONCLUSÃO

Os catalisadores AuCu/TiO₂ preparados por redução com boro-hidreto de sódio apresentaram-se ativos e seletivos a reação CO-PROX. O catalisador com melhor desempenho foi o de composição 0,5Au0,5Cu/TiO₂ apresentando conversão máxima de CO de cerca de 98,5% e seletividade a CO₂ entre 70% e 50% na faixa de temperatura entre 75 °C e 100 °C. Os catalisadores AuCu/TiO₂ apresentam-se também mais ativos que os catalisadores monometálicos Cu/TiO₂ e Au/TiO₂, preparados utilizando a mesma metodologia, corroborando com os resultados descritos na literatura em que a adição de Cu a catalisadores Au/TiO₂ pode levar a materiais mais ativos e seletivos para a reação CO-PROX. A melhor atividade dos catalisadores AuCu/TiO₂ pode ser explicada pela interação entre as espécies de Au e Cu e o suporte de TiO₂ criando interfaces entre estas espécies que são mais ativas e seletivas para a reação CO-PROX.

Portanto, o método do boro-hidreto de sódio utilizado para a preparação destes catalisadores apresentou a vantagem de ser um método de fácil execução e originar materiais com alta atividade e estabilidade. Por outro lado, nas condições estudadas, os catalisadores preparados pelo feixe de elétrons apresentaram baixa atividade na reação CO-PROX, o que pode estar relacionado ao tamanho das partículas de Au (maiores que 5 nm) e a fraca interação entre as espécies de Au e Cu e o suporte TiO₂.

Publicações resultantes deste trabalho

Trabalhos completos publicados em Anais de Congressos

ALENCAR, C. S. L.; PAIVA, A. R. N.; VAZ, J. M.; SPINACÉ, E. V. Preparação de nanopartículas de cobre e ouro suportadas em TiO_2 para uso como catalisador na oxidação preferencial de CO em misturas ricas em hidrogênio (CO-PROX). In: 20º Congresso Brasileiro de Catálise. 2019. São Paulo, SP. Anais do 20º Congresso Brasileiro de Catálise, 2019.

ALENCAR, C. S. L.; PAIVA, A. R. N.; SILVA, L.G. A.; SOMESSARI, E. S. R.; VAZ, J. M.; SPINACÉ, E. V. AuCu/ TiO_2 catalysts prepared using electron beam irradiation for the preferential oxidation of CO in hydrogen-rich mixtures. In: 2019 International Nuclear Atlantic Conference, 2019. Santos, SP.

Artigos em periódicos

Título: One-step synthesis of AuCu/ TiO_2 catalysts for CO-PROX reaction - em submissão.

REFERÊNCIAS

- [1] VERAS, T. DA S. et al. Hydrogen: Trends, production and characterization of the main process worldwide. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 42, n. 4, p. 2018–2033, 2017.
- [2] WANG, K.; SMITH, D.; ZHENG, Y. Electron-driven heterogeneous catalytic synthesis of ammonia: Current states and perspective. **Carbon Resources Conversion**, v. 1, p. 2–31, 2018.
- [3] CHAUBEY, R. et al. A review on development of industrial processes and emerging techniques for production of hydrogen from renewable and sustainable sources. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 23, p. 443–462, 2013.
- [4] DUFOUR, J. et al. Hydrogen production from fossil fuels: Life cycle assessment of technologies with low greenhouse gas emissions. **Energy and Fuels**, v. 25, n. 5, p. 2194–2202, 2011.
- [5] WENDT, H.; GÖTZ, M.; LINARDI, M. Tecnologia de células a combustível. **Química Nova**, v. 23, n. 4, p. 538–546, 2000.
- [6] B. SHABAINI, M. HAFTTANANIAN, SH. KHAMANI, A. RAMIAR, A. A. R. Poisoning of proton exchange membrane fuel cells by contaminants and impurities: Review of mechanisms, effects, and mitigation strategies. **Journal of Power Sources**, v. 427, n. 1, p. 21–48, 2019.
- [7] SAAVEDRA, J. et al. Controlling activity and selectivity using water in the Au-catalysed preferential oxidation of CO in H₂. **Nature Chemistry**, v. 8, n. 6, p. 584–589, 1 Jun. 2016.
- [8] MISHRA, A.; PRASAD, R. A review on preferential oxidation of carbon monoxide in hydrogen rich gases. **Bulletin of Chemical Reaction Engineering and Catalysis**, v. 6, n. 1, p. 1–14, 2011.
- [9] HARUTA, M.; DATÉ, M. Advances in the catalysis of Au nanoparticles. **Applied Catalysis A: General**, v. 222, n. 1–2, p. 427–437, 2001.
- [10] WANG, A. et al. Understanding the synergistic effects of gold bimetallic catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 308, p. 258–271, 2013.
- [11] SANGEETHA, P.; ZHAO, B.; CHEN, Y.-W. Au/CuOx-TiO₂ Catalysts for Preferential Oxidation of CO in Hydrogen Stream. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 49, p. 2096–2102, 2010.
- [12] GHENCIU, A. F. Review of fuel processing catalysts for hydrogen production in PEM fuel cell systems. **Current Opinion in Solid State and Materials Science**, v. 6, p. 389–399, 2002.
- [13] RIKUKAWA, M.; SANUI, K. Proton-conducting polymer electrolyte membranes based on hydrocarbon polymers. **Progress in Polymer Science**, v. 25, p. 1463–1502, 2000.
- [14] LI, Q. et al. The CO poisoning effect in PEMFCs operational at temperatures up to 200 °C. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 150, n. 12, 2003.

- [15] MURITALA, I. K. et al. High temperature production of hydrogen: Assessment of non-renewable resources technologies and emerging trends. **International Journal of Hydrogen Energy**, 2019.
- [16] CHOUDHARY, T. V; GOODMAN, D. W. CO-free fuel processing for fuel cell applications. **Catalysis Today**, v. 77, p. 65–78, 2002.
- [17] NIKOLAIDIS, P.; POULLIKKAS, A. A comparative overview of hydrogen production processes. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 67, n. 2, p. 597–611, 2017.
- [18] ASHRAF, M. A. et al. Final step for CO syngas clean-up: Comparison between CO-PROX and CO-SMET processes. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, p. 18109–18119, 2014.
- [19] YOU, Y.-W. et al. H₂ PSA purifier for CO removal from hydrogen mixtures. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, n. 23, p. 18175–18186, 2012.
- [20] BECK, A. et al. Understanding the preferential oxidation of carbon monoxide (PrOx) using size-controlled Au nanocrystal catalyst. **AIChE Journal**, v. 64, n. 8, p. 3159–3167, 2018.
- [21] LAGUNA, O. H. et al. Gold supported on CuO_x/CeO₂ catalyst for the purification of hydrogen by the CO preferential oxidation reaction (PROX). **Fuel**, v. 118, p. 176–185, 2014.
- [22] FRANKE, K. N. **Catalisadores de Au suportados aplicados à oxidação preferencial do CO: influência da interação entre Au e Fe nos sítios ativos**. 2017. 155 f. UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS. 2017.
- [23] SHODIYA, T. et al. Novel nano-scale Au/ α -Fe₂O₃ catalyst for the preferential oxidation of CO in biofuel reformat gas. **Journal of Catalysis**, v. 300, p. 63–69, 2013.
- [24] HARUTA, M. et al. Gold catalysts prepared by coprecipitation for low-temperature oxidation of hydrogen and of carbon monoxide. **Journal of Catalysis**, v. 115, n. 2, p. 301–309, 1989.
- [25] SCHUBERT, M. M. et al. CO oxidation over supported gold catalysts -"Inert" and "active" support materials and their role for the oxygen supply during reaction. **Journal of Catalysis**, v. 197, p. 113–122, 2001.
- [26] LIOTTA, L. F. et al. Supported gold catalysts for CO oxidation and preferential oxidation of CO in H₂ stream: Support effect. **Catalysis Today**, v. 158, p. 56–62, 2010.
- [27] IVANOVA, S. et al. Support Effects in the Gold-Catalyzed Preferential Oxidation of CO. **ChemCatChem**, v. 2, n. 5, p. 556–563, 2010.
- [28] HARUTA, M. et al. Low-temperature oxidation of CO over gold supported on TiO₂, α -Fe₂O₃, and Co₃O₄. **Journal of Catalysis**, v. 144, p. 175–192, 1993.
- [29] MORENO, M. S. et al. CO-PrOx over nano-Au/TiO₂: Monolithic catalyst performance and empirical kinetic model fitting. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 41, n. 47, p. 22043–22054, 2016.

- [30] HUSSAIN, A. **A Computational Study of Catalysis by Gold in Applications of CO Oxidation**. [s.l: s.n.].
- [31] ISHIDA, T. et al. Advances in Gold Catalysis and Understanding the Catalytic Mechanism. **The Chemical Record**, v. 16, n. 5, p. 2278–2293, 2016.
- [32] KUNG, M. C.; DAVIS, R. J.; KUNG, H. H. Understanding au-catalyzed low-temperature CO oxidation. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 111, n. 32, p. 11767–11775, 2007.
- [33] DEELEN, T. W. VAN; HERNÁNDEZ MEJÍA, C.; JONG, K. P. DE. Control of metal-support interactions in heterogeneous catalysts to enhance activity and selectivity. **Nature Catalysis**, v. 2, n. 11, p. 955–970, 2019.
- [34] ZHOU, Y.; LI, Y.; SHEN, W. Shape Engineering of Oxide Nanoparticles for Heterogeneous Catalysis. **Chemistry - An Asian Journal**, v. 11, n. 10, p. 1470–1488, 2016.
- [35] PAN, C. J. et al. Tuning/exploiting Strong Metal-Support Interaction (SMSI) in Heterogeneous Catalysis. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 74, p. 154–186, 2017.
- [36] BOCCUZZI, F. et al. Au/TiO₂ nanosized samples: A catalytic, TEM, and FTIR study of the effect of calcination temperature on the CO oxidation. **Journal of Catalysis**, v. 202, p. 256–267, 2001.
- [37] SOUBAIHI, R. M. AL; SAOUD, K. M.; DUTTA, J. Critical review of low-temperature CO oxidation and hysteresis phenomenon on heterogeneous catalysts. **Catalysts**, v. 8, n. 660, p. 1–19, 2018.
- [38] HARUTA, M. Size and support-dependency in the catalysis of gold. **Catalysis Today**, v. 36, p. 153–166, 1997.
- [39] SAQLAIN, M. A. et al. A DFT+U study of the Mars Van Krevelen mechanism of CO oxidation on Au/TiO₂ catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 519, p. 27–33, 2016.
- [40] WIDMANN, D.; BEHM, R. J. Activation of molecular oxygen and the nature of the active oxygen species for co oxidation on oxide supported au catalysts. **Accounts of Chemical Research**, v. 47, n. 3, p. 740–749, 2014.
- [41] GAUR, S. et al. CO oxidation studies over cluster-derived Au/TiO₂ and AUROLite™ Au/TiO₂ catalysts using DRIFTS. **Catalysis Today**, v. 208, p. 72–81, 2013.
- [42] GALLETI, C. et al. Catalytic performance of Au-TiO₂ catalysts prepared by deposition-precipitation for CO preferential oxidation in H₂-rich gases. **Chemical Engineering Journal**, v. 134, p. 45–50, 2007.
- [43] CHANG, L. H.; YEH, Y. L.; CHEN, Y. W. Preferential oxidation of CO in hydrogen stream over nano-gold catalysts prepared by photodeposition method. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 33, n. 7, p. 1965–1974, 2008.
- [44] YANG, Y. F.; SANGEETHA, P.; CHEN, Y. W. Au/TiO₂ catalysts prepared by photo-deposition method for selective CO oxidation in H₂ stream. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 34, n. 21, p. 8912–8920, 2009.

- [45] BAMWENDA, G. R. et al. The influence of the preparation methods on the catalytic activity of platinum and gold supported on TiO_2 for CO oxidation. **Catalysis Letters**, v. 44, n. 1–2, p. 83–87, 1997.
- [46] LEAL, G. B. et al. Preparation of Au/TiO_2 by a facile method at room temperature for the CO preferential oxidation reaction. **Catalysis Communications**, v. 116, n. July, p. 38–42, 2018.
- [47] KUGAI, J. et al. Effect of support for PtCu bimetallic catalysts synthesized by electron beam irradiation method on preferential CO oxidation. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 126, p. 306–314, 2012.
- [48] LI, J.; WANG, G.; ZHOU, G. Surface segregation phenomena in extended and nanoparticle surfaces of Cu-Au alloys. **Surface Science**, v. 649, p. 39–45, 2016.
- [49] FIORENZA, R.; CRISAFULLI, C.; SCIRÈ, S. H_2 purification through preferential oxidation of CO over ceria supported bimetallic Au-based catalysts. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 41, n. 42, p. 19390–19398, 2016.
- [50] LIU, X. et al. Au-Cu Alloy nanoparticles confined in SBA-15 as a highly efficient catalyst for CO oxidation. **Chemical Communications**, n. 27, p. 3187–3189, 2008.
- [51] LI, L. et al. An Au-Cu bimetal catalyst supported on mesoporous TiO_2 with stable catalytic performance in CO oxidation. **Cuihua Xuebao/Chinese Journal of Catalysis**, v. 33, n. 11, p. 1778–1782, 2012.
- [52] BRACEY, C. L.; ELLIS, P. R.; HUTCHINGS, G. J. Application of copper-gold alloys in catalysis: Current status and future perspectives. **Chemical Society Reviews**, v. 38, n. 8, p. 2231–2243, 2009.
- [53] DUH, F.-C.; LEE, D.-S.; CHEN, Y.-W. Au/ $\text{CuO}_x\text{-TiO}_2$ Catalysts for CO Oxidation at Low Temperature. **Modern Research in Catalysis**, v. 02, n. 01, p. 1–8, 2013.
- [54] SANDOVAL, A.; LOUIS, C.; ZANELLA, R. Improved activity and stability in CO oxidation of bimetallic Au-Cu/ TiO_2 catalysts prepared by deposition-precipitation with urea. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 140–141, p. 363–377, 2013.
- [55] CHIMENTÃO, R. J. et al. Propene epoxidation by nitrous oxide over Au-Cu/ TiO_2 alloy catalysts. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 274, p. 159–168, 2007.
- [56] LI, J. et al. Effect of TiO_2 crystal structure on the catalytic performance of $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ catalyst for low-temperature CO oxidation. **Catalysis Science & Technology**, v. 4, p. 1268–1275, 2014.
- [57] MACIEL, C. G.; ASSAF, J. M. Estudo da reação de oxidação preferencial do CO sobre O sistema $\text{CuO/CeO}_2\text{-TiO}_2$. **Química Nova**, v. 33, n. 9, p. 1910–1914, 2010.
- [58] CHEN, C. S. et al. Effect of highly dispersed active sites of Cu/ TiO_2 catalyst on CO oxidation. **Catalysis Communications**, v. 9, n. 14, p. 2381–2385, 2008.
- [59] LI, K. et al. A comparative study of $\text{CuO/TiO}_2\text{-SnO}_2$, CuO/TiO_2 and CuO/SnO_2 catalysts for low-temperature CO oxidation. **Journal of Natural Gas Chemistry**, v. 18, n. 4, p. 449–452, 2009.

- [60] XIAOYUAN, J. et al. Studies of pore structure, temperature-programmed reduction performance, and micro-structure of CuO/CeO₂ catalysts. **Applied Surface Science**, v. 173, n. 3–4, p. 208–220, 2001.
- [61] LUO, M. F. et al. In situ XRD, Raman, and TPR studies of CuO/Al₂O₃ catalysts for CO oxidation. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 239, n. 1–2, p. 243–248, 2005.
- [62] KANG, M. Y. et al. Effect of TiO₂ crystalline phase on CO oxidation over CuO catalysts supported on TiO₂. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 368–369, p. 72–77, 2013.
- [63] MORGADO, E. et al. Characterization and hydrotreating performance of NiMo catalysts supported on nanostructured titanate. **Applied Catalysis A: General**, v. 357, n. 2, p. 142–149, 2009.
- [64] RAMÍREZ, J.; GUTIÉRREZ-ALEJANDRE, A. Relationship between hydrodesulfurization activity and morphological and structural changes in NiW hydrotreating catalysts supported on Al₂O₃-TiO₂ mixed oxides. **Catalysis Today**, v. 43, n. 1–2, p. 123–133, 1998.
- [65] ARAÚJO, V. D. et al. CuO-CeO₂ catalysts synthesized in one-step: Characterization and PROX performance. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, n. 7, p. 5498–5507, 2012.
- [66] MARIÑO, F.; DESCORME, C.; DUPREZ, D. Supported base metal catalysts for the preferential oxidation of carbon monoxide in the presence of excess hydrogen (PROX). **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 58, n. 3–4, p. 175–183, 2005.
- [67] LIAO, X. et al. Bimetallic Au-Cu supported on ceria for PROX reaction: Effects of Cu/Au atomic ratios and thermal pretreatments. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 142–143, p. 25–37, 2013.
- [68] QI, C. et al. CO oxidation over gold catalysts supported on CuO/Cu₂O both in O₂-rich and H₂-rich streams: Necessity of copper oxide. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 253, p. 160–169, 2019.
- [69] NGUYEN, N. D. et al. Electron beam/γ-ray irradiation synthesis of gold nanoparticles and investigation of antioxidant activity. **Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology**, v. 5, n. 4, p. 1–5, 2014.
- [70] FREITAS, L. F. DE et al. An overview of the synthesis of gold nanoparticles using radiation technologies. **Nanomaterials**, v. 8, n. 939, p. 1–23, 2018.
- [71] YANG, Y. C. et al. Synchrotron X-ray synthesis of colloidal gold particles for drug delivery. **Materials Chemistry and Physics**, v. 100, p. 72–76, 2006.
- [72] LEE, K. P. et al. Gamma radiation induced distribution of gold nanoparticles into carbon nanotube-polyaniline composite. **Composites Science and Technology**, v. 67, p. 811–816, 2007.
- [73] MEYRE, M. E.; TRÉGUER-DELAPIERRE, M.; FAURE, C. Radiation-induced synthesis of gold nanoparticles within lamellar phases. Formation of aligned colloidal gold by radiolysis. **Langmuir**, v. 24, n. 9, p. 4421–4425, 2008.

- [74] AKHAVAN, A. et al. Radiation synthesis and characterization of protein stabilized gold nanoparticles. **Chemical Engineering Journal**, v. 159, p. 230–235, 2010.
- [75] HANŽIĆ, N. et al. The synthesis of gold nanoparticles by a citrate-radiolytical method. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 106, p. 77–82, 2015.
- [76] VO, K. D. N. et al. Radiation synthesis of chitosan stabilized gold nanoparticles comparison between e- beam and γ irradiation. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 94, p. 84–87, 2014.

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Diretoria de Pesquisa, Desenvolvimento e Ensino
Av. Prof. Lineu Prestes, 2242 – Cidade Universitária CEP: 05508-000
Fone/Fax(0XX11) 3133-8908
SÃO PAULO – São Paulo – Brasil
<http://www.ipen.br>

O IPEN é uma Autarquia vinculada à Secretaria de Desenvolvimento,
associada
à Universidade de São Paulo e gerida técnica e administrativamente pela
Comissão Nacional de Energia Nuclear, órgão do
Ministério da Ciência, Tecnologia, Inovações e Comunicações.