AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

**ESTUDO DA PREPARAÇÃO DO CATALISADOR $\text{Au-SnO}_2/\text{TiO}_2$ PARA USO NA
REAÇÃO DE OXIDAÇÃO PREFERENCIAL DO MONÓXIDO DE CARBONO EM
MISTURAS RICAS EM HIDROGÊNIO**

JULIAN MACIEL DE SOUZA PEREIRA

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

Orientador:

Dr. Estevam Vitorio Spinacé

São Paulo

2017

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES

Autarquia associada à Universidade de São Paulo

**ESTUDO DA PREPARAÇÃO DO CATALISADOR Au-SnO₂/TiO₂ PARA USO NA
REAÇÃO DE OXIDAÇÃO PREFERENCIAL DO MONÓXIDO DE CARBONO EM
MISTURAS RICAS EM HIDROGÊNIO**

JULIAN MACIEL DE SOUZA PEREIRA

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

Orientador:

Dr. Estevam Vitorio Spinacé

Versão Original

Versão Original Disponível no IPEN

São Paulo

2017

***Dedico este trabalho aos meus pais,
Eduardo e Zildete, ao meu irmão,
Eduardinho e ao meu sobrinho,
Duduzinho.***

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, por ter me dado a oportunidade de viver pra ver mais um dia, até o fechamento desse trabalho, com saúde, força e o amor de uma família maravilhosa. Por também me dar a chance de estudar em um país onde poucas pessoas conseguem ter esse momento.

Aos meus pais, Eduardo Alves Pereira e Zildete Maciel de Souza Pereira, que sempre me apoiaram e estiveram ao meu lado, pelo amor, conselhos, ideias, puxadas de orelha, amizade, orientações, dedicação, por todo amor incondicional que recebi, pelas preocupações, por estarem sempre presente, pela energia sempre positiva, pelo carinho, por rir das minhas piadas ruins e por também contar piadas ruins, por me aguentarem, enfim agradecer por serem vocês meus pais nessa vida. Ao meu irmão de sangue e de espírito, Eduardo Alves Pereira Junior - Eduardinho, pelo amor, amizade, carinho, orientação (pois sempre vai ser meu segundo pai), pelas viagens que fizemos, e por aquelas que ainda virão, pela preocupação, por estar presente e sempre estar ao meu lado. Ao meu sobrinho, Eduardo Alves Pereira Neto - Duduzinho, pela sua amizade, amor e pela ajuda quando precisei. A todos da minha família, que de uma maneira ou outra contribuíram na minha vida.

Ao meu orientador, Dr. Estevam Vitorio Spinacé, pela amizade e conhecimento transmitido durante essa jornada, instruindo-me por onde trilhar. Ao meu co-orientador “extraoficialmente” Dr. Jorge Moreira Vaz, pela sua amizade, discussão de resultados e ajuda durante todo esse trabalho.

Ao meu supervisor PAE, Benedito Dias Baptista Filho, pelos ensinamentos, amizade e apoio durante todo o meu estágio de monitoria.

Ao Programa de Pós-Graduação do IPEN e aos Professores do IPEN, Nelson Batista de Lima, Afonso Rodrigues de Aquino, Martha Marques Ferreira Vieira, Álvaro Luiz Guimarães Carneiro, Ana Cecília de Souza Lima, Waldemar Alfredo Monteiro, Guilherme Soares Zahn, Paulo Ernesto de Oliveira Lainetti, Luis Antonio

Albiac Terremoto, Alberto Saburo Todo, Elisabete Inácio Santiago, Vanderlei Sérgio Bergamaschi, Marion Calado, Roberto Navarro de Mesquita e Dolores Ribeiro Ricci Lazar, pela amizade, conhecimento transmitido e apoio.

Aos Pesquisadores, Professores e Colaboradores do Centro de Célula a Combustível e Hidrogênio – CCCH – IPEN/CNEN , Almir Oliveira Neto, Joana Ramos Raymundo, Edgar Ferrari da Cunha, Elisabete Inacio Santiago, Fabio Coral Fonseca, Francisco Nobuo Tabuti, Jamil Mahmoud Said Ayoub, João Coutinho Ferreira, Mauricio Marques, Ricardo Marcelo Piasentin, Vanderlei Sérgio Bergamaschi, Dona Verinha e Lurdinha, pelos tempos de descontração, amizade, conhecimento e apoio.

As Meninas de Ouro do CCCH, Daniela Loureiro, Beatriz Naomy, Geórgia Leal e Ligia Ciotti, pelos rolês, torta holandesa, reunião e discussão de artigos, união do grupo, mas principalmente pela amizade de vocês.

Aos amigos e colegas do centro, Joana Ramos Raymundo, pela amizade e ajuda durante toda minha passagem aqui, Rodolfo Molina Antoniassi e Vinicius Andrea, pela amizade e conversas produtivas, minha “mana” Monique Carolina Lima dos Santos, pela amizade e ajuda mutua durante todo o nosso mestrado, Carlos Eduardo Domingues Ramos e Rodineu Randello de Souza, pelas conversas descontraídas sobre a mecatrônica, Vitor Freire dos Santos, pela amizade, papos descontraídos e discussão das teorias, Roger Vasconcelos Cavallari, pelas conversas informativas, minha “mana” Natalia Kondo Monteiro, pela ajuda, discussões construtivas sobre o trabalho, pelas conversas da vida, mas principalmente pela sua amizade; Bruno Ribeiro Matos, pelas conversas e churrascos; Roberta Alvarenga Isidoro, a primeira pessoa que conheci no centro, gostaria de agradecer a amizade e conversas de apoio sobre o trabalho; Julio César Martins, pela amizade que tivemos, apoio mútuo incondicional e conversas sobre trabalho e vida, Julio Nandenha, pela amizade e conversas descontraídas sobre o Brasil, Clotilde Coppini Pereira, pela amizade e ajuda, minha “mana” Leila Oliveira Santos, pela amizade, fé, conversas e apoio, ao meu grande amigo Adenilson Almeida Silva, pela ajuda, amizade e momentos de descontração, Carla Queiroz, pela discussão do tema e resultados, Leticia Poras Reis de Moraes, pela amizade

que tivemos, pela ajuda e conversas descontraídas, Viviane Pereira, pela amizade e ajuda, Rita Maria Dutra, pelo apoio, e a Dona Verinha, por sempre ser uma mãe a todos os alunos do centro.

A USP e IPEN pela infraestrutura e ao CNPq pelo auxílio financeiro. A todos meus amigos e irmãos espalhados pelo mundo, que me ajudaram até aqui, meu muitíssimo obrigado.

“Deixe o futuro falar a verdade e avaliar cada um de acordo com o seu trabalho e realizações. O presente é de cada um. Já o futuro, pelo qual eu sempre trabalhei, pertence a mim.”

Nikola Tesla

ESTUDO DA PREPARAÇÃO DO CATALISADOR Au-SnO₂/TiO₂ PARA USO NA REAÇÃO DE OXIDAÇÃO PREFERENCIAL DO MONÓXIDO DE CARBONO EM MISTURAS RICAS EM HIDROGÊNIO

JULIAN MACIEL DE SOUZA PEREIRA

RESUMO

Neste trabalho foi estudada a viabilidade de preparação do catalisador Au-SnO₂/TiO₂ pelo método da redução por álcool, o qual apresentou excelentes resultados na preparação de eletrocatalisadores PtSnO₂/C aplicados em células a combustíveis. Inicialmente a preparação dos catalisadores Au-SnO₂/TiO₂ foi efetuada sem modificações em relação a metodologia de preparação dos catalisadores PtSnO₂/C por meio da qual foi possível obter nanopartículas de Pt e SnO₂ da ordem de 2-4 nm bem dispersas no suporte de carbono. Os resultados iniciais não se mostraram adequados obtendo-se para o catalisador Au/TiO₂ nanopartículas de Au da ordem 100-200 nm, enquanto que para os catalisadores Au-SnO₂/TiO₂ com diferentes % em massa de SnO₂, apesar da fase SnO₂ apresentar-se bem dispersas sobre o suporte, as nanopartículas de Au apresentaram tamanhos da ordem de 10 nm, sendo desejável nanopartículas menores que 10 nm para a reação preferencial do monóxido de carbono em misturas ricas em hidrogênio (reação CO-PROX). Os catalisadores Au/TiO₂, Au/SnO₂ e AuSnO₂/TiO₂ com diferentes % em massa de SnO₂ obtidos dessa maneira apresentaram baixa atividade e seletividade na reação CO-PROX. Dessa forma, modificações foram efetuadas na metodologia de preparação por meio de diferentes rotas visando à diminuição e uma melhor dispersão das nanopartículas de Au na preparação do catalisador Au/TiO₂. Por meio do uso de citrato de sódio como agente estabilizante e por modificações na forma de adição do precursor de Au foi possível diminuir o tamanho das nanopartículas de Au e melhorar sensivelmente a atividade e a seletividade do catalisador Au/TiO₂ na reação CO-PROX. Os catalisadores Au-SnO₂/TiO₂ foram também preparados por esta nova rota obtendo-se também para estes materiais um menor tamanho de partícula de Au e uma melhor dispersão sobre o suporte TiO₂. A atividade catalítica e a seletividade dos catalisadores AuSnO₂/TiO₂ obtidos por esta nova rota também

apresentaram uma melhora significativa na atividade e seletividade na reação CO-PROX.

STUDY OF Au-SnO₂/TiO₂ CATALYST PREPARATION FOR THE PREFERENTIAL OXIDATION OF CARBON MONOXIDE IN HYDROGEN-RICH GAS MIXTURES

JULIAN MACIEL DE SOUZA PEREIRA

ABSTRACT

In this work the feasibility of preparation of the Au-SnO₂/TiO₂ catalyst by the alcohol reduction method was studied, which presented excellent results in the preparation of PtSnO₂/C electrocatalysts applied in fuel cells. Initially the preparation of the Au-SnO₂/TiO₂ catalysts was carried out without modifications in relation to the methodology of preparation of the catalysts PtSnO₂/C through which it was possible to obtain nanoparticles of Pt and SnO₂ of the order of 2-4 nm well dispersed in the carbon support. The initial results were not shown to be adequate for the Au/TiO₂ catalyst. Au nanoparticles of the order 100-200 nm, while for the Au-SnO₂/TiO₂ catalysts with different mass% of SnO₂, if well dispersed on the support, Au nanoparticles presented sizes of the order of 10 nm, with nanoparticles smaller than 10 nm being desirable for the preferential reaction of carbon monoxide in hydrogen-rich mixtures (CO-PROX reaction). The Au/TiO₂, Au/SnO₂ and AuSnO₂/TiO₂ catalysts with different wt% of SnO₂ obtained in this way showed low activity and selectivity for CO-PROX reaction. Thus, modifications were carried out in the preparation methodology by means of different routes aiming at the decrease and a better dispersion of the Au nanoparticles in the preparation of the Au/TiO₂ catalyst. By using sodium citrate as a stabilizing agent and by modifications in the addition form of the Au precursor it was possible to decrease the size of the Au nanoparticles and to improve significantly the activity and selectivity of the Au/TiO₂ catalyst for CO-PROX reaction. The Au-SnO₂/TiO₂ catalysts were also prepared by this new route obtaining also for these materials a smaller Au particle size and a better dispersion on the TiO₂ support. The catalytic activity and selectivity of the Au-SnO₂/TiO₂ catalysts obtained by this new route also showed a significant improvement in the activity and selectivity for CO-PROX reaction.

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	1
2.	OBJETIVO	3
3.	REVISÃO DA LITERATURA	4
3.1.	TECNOLOGIA DA PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO.....	4
3.1.1.	REFORMA DO METANO.....	5
3.1.2.	<i>WATER-GAS SHIFT REACTION (WGSR)</i>	6
3.2.	PURIFICAÇÃO DE MISTURAS RICAS EM HIDROGÊNIO	6
3.2.1.	METANAÇÃO.....	7
3.2.2.	<i>PRESSURE SWING ADSORPTION (PSA)</i>	7
3.2.3.	OXIDAÇÃO PREFERENCIAL DO MONÓXIDO DE CARBONO (CO-PROX) 8	
3.3.	MATERIAIS NANOESTRUTURADOS.....	9
3.3.1.	NANOPARTÍCULAS METÁLICA DE OURO.....	11
3.3.2.	CATALISADORES DE Au	11
3.3.3.	CATALISADORES Au/TiO ₂ E Au/MeO _x -TiO ₂ SUPORTADOS	12
3.3.4.	CATALISADORES CONTENDO Au E/OU SnO ₂	14
3.4.	MECANISMOS DE OXIDAÇÃO DO MONÓXIDO DE CARBONO 14	
3.4.1.	MECANISMO DE LANGMUIR-HINSHELWOOD (LH)	15
3.4.2.	MECANISMOS ELEY-RIDEAL (ER)	15
3.4.3.	MECANISMOS DE MARS E VAN KREVELEN (MvK)	16
4.	MATERIAIS E MÉTODOS	18
4.1.	PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES AuSnO ₂ /TiO ₂	18
4.2.	CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES	19
4.2.1.	ENERGIA DISPERSIVA DE RAIOS-X (EDX)	19
4.2.2.	DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX).....	19

4.2.3.	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (MET)	19
4.2.4.	TESTES CATALÍTICOS	20
5.	RESULTADOS E DISCUSSÕES	22
5.1.	PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES $\text{AuSnO}_2/\text{TiO}_2$ (ROTA A)	22
5.1.1.	ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA DE RAIOS-X (EDX)	22
5.1.2.	DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX).....	23
5.1.3.	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (MET)	25
5.1.4.	TESTES CATALÍTICOS	27
5.2.	ESTUDO DE DIFERENTES ROTAS PARA A PREPARAÇÃO DO CATALISADOR Au/TiO_2	32
5.2.1.	ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA DE RAIOS-X (EDX)	34
5.2.2.	DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX).....	34
5.2.3.	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (MET)	35
5.2.4.	TESTES CATALÍTICOS	37
5.3.	PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES Au/TiO_2 e $\text{AuSnO}_2/\text{TiO}_2$ (ROTA C)	40
5.3.1.	ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA DE RAIOS-X (EDX)	40
5.3.2.	DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX).....	41
5.3.3.	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (TEM)	43
5.3.4.	TESTES CATALÍTICOS	46
6.	CONCLUSÕES	52
7.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	54
8.	REFERÊNCIAS.....	55

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Equações de Reação Preferencial do CO para o catalisador Au/TiO ₂ ..	17
Tabela 2 - Composição química dos catalisadores (1% massa Au) obtidos por EDX	22
Tabela 3: Atividade Catalítica e diâmetro médio de partículas de Au para os catalisadores Au/TiO ₂ e AuSnO ₂ /TiO ₂ preparados pelo método de redução por álcool.....	31
Tabela 4 - EDX dos catalisadores Au/TiO ₂ sintetizados por diferentes rotas	34
Tabela 5: Atividade Catalítica e diâmetro médio de partículas de Au para o catalisador Au/TiO ₂ sintetizado por diferentes rotas.....	39
Tabela 6 - Composição química dos catalisadores (1% massa Au) obtidos por EDX	40
Tabela 7: Atividade Catalítica e diâmetro médio de partículas de Au para os catalisadores Au/TiO ₂ e AuSnO ₂ /TiO ₂ preparados pela rota A e pela rota C com diferentes razões molares citrato: Au	50

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Esquema de processos para a obtenção de gás hidrogênio (adaptado de [4])	5
Figura 2 - Mecanismo Langmuir-Hinshelwood com as respectivas etapas: a) Adsorção de moléculas reagentes da fase gasosa na superfície; b) Reação de moléculas adsorvidas; c) Dessorção dos produtos da reação na fase gasosa	15
Figura 3 - Mecanismo Eley-Rideal com as respectivas etapas: a) Adsorção de moléculas reagentes da fase gasosa na superfície; b) Colisão de uma molécula previamente adsorvida, reação e escape do produto na fase gasosa.....	16
Figura 4 - Mecanismo Mars van Krevelen com as respectivas etapas: a) Molécula de CO ligada quimicamente à superfície do catalisador; b) Reação entre a molécula de CO e um átomo de oxigênio sólido presente na superfície do catalisador, a formação da molécula de CO ₂ e a sua difusão da fase gasosa; c) Regeneração da vacância na superfície pelo átomo de oxigênio, com oxigênio na fase gasosa.....	16
Figura 5 - Sistema de testes catalíticos para a reação CO-PROX	20
Figura 6 - Difractogramas dos suportes SnO ₂ e TiO ₂ e dos catalisadores: 1%Au/TiO ₂ e 1%Au/SnO ₂	24
Figura 7 - Difractogramas dos catalisadores AuSnO ₂ /TiO ₂ contendo 1% em massa de Au e diferentes % em massa de SnO ₂	25
Figura 8 - Micrografias de transmissão dos catalisadores e seus respectivos histogramas do tamanho da partícula: (A) 1%Au/TiO ₂ , (B) 1%Au-1%SnO ₂ /TiO ₂ , (C) 1%Au-5%SnO ₂ /TiO ₂ , (D) 1%Au-10%SnO ₂ /TiO ₂ e (E) 1%Au-15%SnO ₂ /TiO ₂	26
Figura 9 - Conversão de CO e seletividade a CO ₂ em função da temperatura para os materiais TiO ₂ (A) e SnO ₂ (B)	28
Figura 10 - Conversão de CO e seletividade a CO ₂ em função da temperatura para os catalisadores: (A) 1%Au/TiO ₂ e (B) 1%Au/SnO ₂	29
Figura 11 - Conversão de CO (A), Conversão de O ₂ (B) e seletividade a CO ₂ (C) em função da temperatura para os catalisadores AuSnO ₂ /TiO ₂	30
Figura 13 - Novas Rotas de Síntese: Rota A – Método de redução etileno glicol/água; Rota B – Adição do precursor do Au após o suporte TiO ₂ ser aquecido; Rota C – Semelhante à Rota B, mas com a adição do citrato de sódio à solução do precursor do Au; Rota D – Aquecimento da solução de etileno glicol/água e após a	

adição do precursor do Au e citrato de sódio em água. Em seguida, adição do suporte TiO_2	33
Figura 14 - Difractogramas do suporte TiO_2 e dos catalisadores sintetizados através de diferentes rotas	35
Figura 15 – Micrografias das diferentes Rotas (A-D) de síntese e os respectivos histogramas.....	36
Figura 16 – Conversão do CO (A), Conversão do O_2 (B) e Seletividade a CO_2 (C) para os catalisadores Au/TiO_2 (rotas A-D)	38
Figura 17 – Difractogramas de raios-X dos catalisadores 1% Au/TiO_2 com diferentes razões molares Citrato:Au	41
Figura 18 – Difractogramas de raios-X dos catalisadores 1% $\text{Au-1%SnO}_2/\text{TiO}_2$ com diferentes razões molares Citrato:Au.	42
Figura 19 – Comparação de difratograma da série de catalisadores 1% $\text{Au-10%SnO}_2/\text{TiO}_2$ com a variação molar de Citrato:Au	43
Figura 20 – Micrografias de transmissão dos catalisadores 1% Au/TiO_2 e seus respectivos histogramas do tamanho da partícula com a variação da razão Citrato:Au: (A) 10:1 e (B) 50:1	44
Figura 21 – Micrografias de transmissão dos catalisadores 1% $\text{Au-1%SnO}_2/\text{TiO}_2$ e seus respectivos histogramas do tamanho da partícula com a variação da razão Citrato:Au: (A) 10:1, (B) 20:1 e (C) 50:1	45
Figura 22 – Micrografias de transmissão dos catalisadores e seus respectivos histogramas do tamanho da partícula: (A) 1% $\text{Au-10%SnO}_2/\text{TiO}_2$ Citrato:Au 10:1, (B) 1% $\text{Au-10%SnO}_2/\text{TiO}_2$ Citrato:Au 20:1 e (C) 1% $\text{Au-10%SnO}_2/\text{TiO}_2$ Citrato:Au 50:1	46
Figura 23 – Conversão de CO (A), Conversão O_2 (B) e seletividade a CO_2 (C) em função da temperatura para o catalisador 1% Au/TiO_2 preparado com diferentes razões molares Citrato:Au	47
Figura 24 – Conversão de CO (A), Conversão O_2 (B) e seletividade a CO_2 (C) em função da temperatura para o catalisador 1% $\text{Au-1%SnO}_2/\text{TiO}_2$ preparado com diferentes razões molares Citrato:Au	48
Figura 25 – Conversão de CO (A), Conversão do O_2 (B) e seletividade a CO_2 (C) em função da temperatura para o catalisador 1% $\text{Au-10%SnO}_2/\text{TiO}_2$ preparado com diferentes razões molares Citrato:Au	49

LISTA DE ABREVIATURAS

WGSR – *Water-Gas Shift Reaction*

CO-PROX – Oxidação Preferencial do Monóxido de Carbono

ppm – Parte Por Milhão

PD – Foto Deposição

UV – Ultravioleta

MET – Microscopia Eletrônica de Transmissão

EDX – Energia Dispersiva de Raios-X

DRX – Difração de Raios-X

CG – Cromatografia a Gás

FID – Detector por Ionização de Chama

TCD – Detector por Condutividade Térmica

CFC – Cúbica de Face Centrada

CCC – Cúbica de Corpo Centrado

1. INTRODUÇÃO

A indústria química produz milhões de toneladas de hidrogênio no mundo por meio dos processos de reforma a vapor de hidrocarbonetos (metano, carvão) e da reação de deslocamento gás-água (*water-gas shift reaction*), resultando em mistura rica em hidrogênio que contém cerca de 1% em volume de monóxido de carbono (CO).

Atualmente, a maior parte deste hidrogênio produzido no mundo é utilizada na fabricação de amônia para uso em fertilizantes [1] e, ultimamente existe também um grande interesse no uso de hidrogênio nas células a combustíveis [2]. Por outro lado, os catalisadores utilizados nos processos de produção de amônia e nas células a combustíveis de baixa temperatura de operação são bastante sensíveis a contaminações por monóxido de carbono (CO) e, dessa forma, o hidrogênio para esses processos deve ser purificado. Os principais métodos usados, atualmente, para remover o CO da mistura rica em hidrogênio são a adsorção por pressão (*pressure swing adsorption*) que requer alto investimento em infraestrutura e o processo de metanação do CO, o qual causa perdas significativas do hidrogênio produzido por meio da metanação não seletiva do dióxido de carbono (CO₂) presente no gás de reforma [1].

A oxidação preferencial do CO com oxigênio em misturas ricas em hidrogênio (reação CO-PROX) tem sido considerada como um processo muito promissor, pois pode reduzir drasticamente as perdas energéticas e de hidrogênio. No entanto, o principal desafio, nesse processo, é o desenvolvimento de um catalisador que converta o monóxido de carbono, presente na mistura rica em hidrogênio, com alta atividade e principalmente seletividade a CO₂ [1, 3].

Vários estudos na literatura [4,5,6] têm reportado que catalisadores à base de Au têm apresentado boa atividade e seletividade para a reação CO-PROX na faixa de temperatura de 25 °C a 100 °C e que o desempenho destes catalisadores é bastante dependente do tamanho das nanopartículas, do procedimento de preparação e da natureza do suporte. O óxido de titânio (TiO₂) tem se mostrado um bom suporte para os catalisadores de Au e a adição de pequenas quantidades de outros óxidos como, Fe₂O₃, Co₃O₄, CuO_x e CeO₂ aos catalisadores Au/TiO₂ pode também melhorar a atividade e seletividade desses

materiais. Resultados recentes mostraram que o SnO_2 , seja como suporte ou na forma de um óxido bem disperso, como no catalisador $\text{Pd-SnO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, apresentou bons resultados em estudos da oxidação do monóxido de carbono. No entanto, resultados utilizando o SnO_2 como suporte ou na forma de um óxido disperso em catalisadores para a reação CO-PROX são escassos [7-11]. Neste trabalho, estudou-se a preparação do catalisador $\text{Au-SnO}_2/\text{TiO}_2$ visando obter nanopartículas de Au e de SnO_2 bem dispersas sobre o suporte de TiO_2 para aplicação na reação CO-PROX. Para isso, utilizou-se uma metodologia desenvolvida no IPEN [12, 13] para a preparação de catalisadores $\text{Pt-SnO}_2/\text{C}$, na qual foi possível obter nanopartículas de Pt e de SnO_2 na faixa de 2-4 nm bem dispersas no suporte de carbono.

2. OBJETIVO

Este trabalho tem como objetivo estudar a viabilidade da preparação de catalisadores contendo nanopartículas de Au e SnO₂ suportados em TiO₂ (Au-SnO₂/TiO₂), pelo método da redução por álcool e testá-los na reação de oxidação preferencial de monóxido de carbono em misturas ricas em hidrogênio (reação CO-PROX).

3. REVISÃO DA LITERATURA

3.1. TECNOLOGIA DA PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO

Na Figura 1, estão representados os principais processos de produção do gás hidrogênio. Atualmente, o hidrogênio pode ser produzido pela eletrólise da água, utilizando energia elétrica proveniente de diversos meios (Hidroelétrica, Geotérmica, Eólica, Solar e Nuclear), através da gaseificação (Biomassa e Carvão) ou da reforma (Biomassa, Petróleo e Gás Natural).

A eletrólise da água é um processo antigo (mais de 100 anos) e tem como objetivo decompor a água (H_2O) no gás oxigênio (O_2) e no gás hidrogênio (H_2) através da passagem de corrente elétrica por dois eletrodos. O H_2 se concentra no cátodo e o O_2 no ânodo. Para que esse processo ocorra é necessária a adição de um eletrólito ao solvente (água). Uma grande vantagem desse processo é a alta pureza do produto (H_2). A desvantagem desse processo é que a reação não é espontânea, ou seja, é necessária uma grande quantidade de energia para que a reação ocorra, podendo ser até 6 vezes maior que a energia necessária para o processo de reforma a vapor do metano [14], tornando-se ainda inviável financeiramente. Por esse motivo, a maioria das plantas de geração do hidrogênio atualmente é produzida pela reforma de gás natural.

Gaseificação é um processo termoquímico da matéria orgânica (sólida ou líquida), com a finalidade de formar gases combustíveis ou produtos químicos de alto valor agregado. Nesse processo, ocorre a oxidação do hidrogênio e do carbono. A gaseificação adiciona hidrogênio e remove carbono da matéria prima para a produção de gases com alta relação hidrogênio/carbono [15].

O gás natural tem se consolidado nos últimos anos como uma importante matéria prima, principalmente na área de pesquisa, devido à conversão do metano em compostos químicos de maior valor agregado, sendo o H_2 um desses produtos. Atualmente, a reformar a vapor de metano é predominantemente utilizada na indústria, podendo oferecer produtos com altas concentrações de H_2 [16].

O processo de gaseificação e reforma produz o gás de síntese, uma mistura de hidrogênio e monóxido de carbono a concentração variada. Essa

razão depende do processo e do catalisador utilizado (Conversão e Seletividade).

Figura 1 - Esquema de processos para a obtenção de gás hidrogênio (adaptado de [4])

O H_2 é considerado um vetor energético (ou armazenador de energia) e é possível utilizá-lo em aplicações energéticas (Célula a Combustível), não energéticas (Síntese da Amônia) e no refino do petróleo (Hidrocrackeamento), por exemplo, conforme exposto na Figura 1. No entanto, o produto da reforma contém cerca de 10% de monóxido de carbono, e para a maioria dessas aplicações, o CO é um veneno para os catalisadores e precisa ser purificado.

3.1.1. REFORMA DO METANO

É o processo de produção do gás hidrogênio utilizado, predominante, na indústria, onde vapor de água reage com hidrocarbonetos (gás natural),

resultando em uma mistura de hidrogênio e monóxido de carbono (CO) (Eq. 1). Essa reação ocorre a temperaturas elevadas (reação extremamente endotérmica), envolvendo a quebra do metano diretamente a gás de síntese, que consiste em uma mistura de H₂ e CO. Os catalisadores comerciais desse processo são de níquel suportado em alumina e requerem temperaturas de operação entre 800 °C a 1000 °C [17].

O produto dessa reação contém cerca de 10% de CO, o qual é purificado através da *Water-Gas Shift Reaction*.

3.1.2. WATER-GAS SHIFT REACTION (WGSR)

A reação de deslocamento gás-água (*water-gas shift reaction* - WGSR) é a próxima etapa da purificação. Nesse processo, o CO reage com H₂O resultando como produto o dióxido de carbono (CO₂) e o H₂ (Eq. 2). Além da diminuição da concentração de monóxido de carbono, a reação WGSR apresenta a vantagem de produzir mais hidrogênio. O WGSR é uma reação exotérmica, favorecida em temperaturas de 200 °C a 450 °C, dependendo do catalisador, que pode conter razões de óxido de cobre, óxido de zinco e alumina, para reações em baixas temperaturas (200-250 °C) ou suportado em óxido de ferro para reações em altas temperaturas (310-450 °C) [18].

3.2. PURIFICAÇÃO DE MISTURAS RICAS EM HIDROGÊNIO

Após a reação WGSR, o produto final é um gás rico em H₂, contendo aproximadamente 1% de volume de CO. A próxima etapa de purificação tem como objetivo reduzir a concentração de CO a nível de ppm.

3.2.1. METANAÇÃO

A metanação seletiva é uma alternativa para reduzir a concentração de CO no gás. No entanto, o consumo do H₂ pelo processo de metanação é uma desvantagem, pois três moles de hidrogênio são consumidos por mol de CO (Eq. 3). Em outra reação que ocorre na metanação, quatro moles de hidrogênio são necessários para reagir com um mol de dióxido de carbono (Eq. 4), o qual se encontra presente no gás de reforma. Os catalisadores para esse processo são à base de Níquel (Ni) e requerem temperaturas de operação entre 250 e 300 °C [19].

3.2.2. PRESSURE SWING ADSORPTION (PSA)

O *Pressure Swing Adsorption* (PSA) é um processo cíclico para separar algumas espécies de gás de uma mistura de gases sob pressão. A temperatura de trabalho é próxima à temperatura ambiente e possui um material adsorvente com afinidade e características moleculares da espécie a ser separada.

No processo PSA, gases sob alta pressão tendem a ser atraídos para superfícies sólidas (adsorvidos). Quanto maior a pressão, mais o gás é adsorvido nessa superfície. Quando a pressão é reduzida, o gás é dessorvido dessa superfície.

As grandes desvantagens desse processo para a purificação do Hidrogênio são: sistemas de automação complexos para controle de pressão e purificação, processo intermitente, exigência de grande capital investido, rendimento reduzido e limite do hidrogênio recuperado entre 70 a 90% [20, 21].

3.2.3. OXIDAÇÃO PREFERENCIAL DO MONÓXIDO DE CARBONO (CO-PROX)

Uma alternativa mais atrativa para a purificação do Hidrogênio, que pode diminuir drasticamente a perda do H_2 na reação e a perda de energia, é a oxidação preferencial do monóxido de carbono por meio da reação com o oxigênio (reação CO-PROX). Para essa reação é utilizado um catalisador heterogêneo colocado sobre um suporte. O processo CO-PROX deve reduzir a concentração de CO de aproximadamente 1% no gás de síntese para menos de 10ppm, para evitar o 'envenenamento' dos catalisadores que utilizam o Hidrogênio como reagente.

De acordo com a Equação 5 (reação desejada do CO-PROX) [22] a razão estequiométrica para a reação ocorrer é 1 mol de CO para $\frac{1}{2}$ mol de O_2 . Essa razão CO/O_2 (Fator de excesso de $O_2 = \lambda$) é um parâmetro muito importante e que influencia a atividade catalítica e a seletividade do catalisador na oxidação do CO. Excesso de oxigênio ($\lambda > 1$) favorece a oxidação, elevando a conversão do CO.

Reação desejada: (Eq. 5)

Devido à presença excessiva do H_2 no gás de síntese, poderá ocorrer a combustão indesejada do Hidrogênio em certo grau. Caso $\lambda > 1$, também poderá favorecer a oxidação do H_2 , o que leva à diminuição da Seletividade do CO_2 . A reação indesejada está representada na Eq. 6.

Reação indesejada: (Eq. 6)

A temperatura da reação varia de acordo com o catalisador. Catalisadores de Au têm a propriedade de serem ativos desde a temperatura ambiente, sendo normalmente testados na literatura entre 25 a 100 °C, com a melhor seletividade.

Um catalisador eficiente precisa ser resistente à desativação pelo CO_2 e H_2O e possuir elevada atividade de oxidação do CO com alta seletividade. A

seletividade indica que pode reagir na presença de hidrogênio sem que este seja oxidado em água. A reação CO-PROX utiliza catalisadores contendo nanopartículas de Au tem sido bastante estudada nos últimos anos, pois ocorre a baixas temperaturas, na faixa de operação das células a combustível de baixa temperatura de operação e pode reduzir de forma significativa as perdas energéticas e de hidrogênio [23].

3.3. MATERIAIS NANOESTRUTURADOS

Apesar de existir muitos estudos atualmente na área de nanopartículas metálicas, a observação desta manifestação não é algo recente. Michael Faraday, em 1857, observou e relatou diferentes colorações de soluções coloidais de ouro. Outro exemplo mais antigo é a Taça de Lycurgus (4 a.C.) e que pode ser vista no Museu Britânico em Londres. Essa taça possui a propriedade de mudar de cor dependendo da luz incidente. A análise deste vidro revela que ele contém uma pequena quantidade de nanocristais metálicos (aproximadamente 70 nm) contendo ouro e prata.

No entanto, no final do século XX, o estudo de materiais cujos tamanhos das partículas que os constituem encontram-se na faixa dos nanômetros (chamados de nanomateriais) ganhou importância significativa, levando ao aparecimento e consolidação de toda uma área de conhecimento, hoje reconhecida como “Nanociência e Nanotecnologia”.

O tamanho das partículas impacta diretamente nas propriedades dos materiais, e é a área que a Nanociência e Nanotecnologia estudam [24, 25]. Em outras palavras, todas as propriedades dos materiais (ópticas, elétricas, magnéticas, de transporte, catalíticas etc.), da forma pela qual as conhecemos, manifestam-se a partir de um determinado tamanho, chamado de crítico. Quando as partículas do material estão abaixo deste tamanho crítico, esta propriedade se torna diferenciada. Para um mesmo material, frequentemente o tamanho crítico é diferente para cada uma das suas propriedades (por exemplo, o tamanho crítico para propriedades ópticas de um determinado nanomaterial pode ser 20 nm, enquanto que para as propriedades magnéticas pode ser 80 nm). Para uma mesma propriedade, o tamanho crítico é diferente para diferentes

materiais. Além disso, quando abaixo do tamanho crítico, as propriedades do material dependem também da forma das partículas (morfologia), ou seja, nanopartículas esféricas com diâmetro de 5 nm têm propriedades diferentes daquelas encontradas para o mesmo material, mas com nanopartículas na forma de bastão com 5 nm de comprimento.

Estas considerações traduzem-se para a realidade de que novos materiais, com novas propriedades e possibilidades de utilização, podem ser preparados através do controle do tamanho e morfologia de materiais já conhecidos. A alta razão superfície/volume e o fato de que os portadores de carga, em nanomateriais, ficam confinados nas dimensões reduzidas das partículas, são alguns dos fatores que contribuem para esta realidade. Assim, todas as classes de materiais (metais, semicondutores, cerâmicas, polímeros, compósitos) podem ter suas propriedades moduladas sem que se alterem sua composição química e/ou estrutura tridimensional, mas única e tão somente pelo controle do tamanho e formato de suas partículas [24, 25].

Tal fato desperta a atenção para uma das áreas de interesse que vem sendo intensamente desenvolvida, denominada nanocatálise. Catalisadores nanoestruturados são nanopartículas que possuem dimensão nanométrica. Esses, por sua vez, são mais ativos, pois a superfície das partículas está em maior disponibilidade para realizar a catálise. Esse fato provém do crescimento do número de núcleos na superfície com o decréscimo do diâmetro da partícula.

Na catálise, dois parâmetros são sempre avaliados: a atividade catalítica, que mede a conversão, a taxa de transformação dos reagentes em produtos, e a seletividade, que mede a produção do produto desejável frente aos produtos indesejáveis. Estes parâmetros são fortemente afetados pelo tamanho e morfologia das nanopartículas [26]. A reatividade dos átomos nos planos cristalinos é dependente da sua estrutura eletrônica. Partículas metálicas de tamanhos diferentes possuem proporções distintas entre as suas diversas faces ou planos cristalinos, as quais podem reagir de formas completamente distintas [27].

Um exemplo da nanocatálise é a utilização do ouro como catalisador. O ouro é frequentemente considerado o mais nobre (inerte) de todos os metais. Por isso, durante muitos anos, as partículas de ouro foram caracterizadas por

apresentarem baixa atividade catalítica. O interesse na utilização do ouro (Au) como catalisador começou no final da década de 1980 com os trabalhos de Masatake Haruta, que indicaram, pela primeira vez que, para o ouro ser um catalisador ativo para a reação de oxidação preferencial do monóxido de carbono (CO-PROX), é necessário que esteja na forma de nanopartículas ($D < 10\text{nm}$) bem dispersas sobre um suporte óxido [28, 29]. Vários estudos na literatura têm reportado que [30, 31, 32] catalisadores de metais nobres, como Pt e Au, apresentam-se como catalisadores promissores para estas reações quando estão em tamanhos nanométricos.

3.3.1. NANOPARTÍCULAS METÁLICAS DE OURO

Um fato interessante é a observação de diversas gamas de colorações da nanopartícula de Au (conforme relato de Michael Faraday em 1857). Posteriormente descobriu ser um indicador da faixa do tamanho da partícula.

Essa manifestação é explicada pelo fenômeno denominado Ressonância de Plasmon de Superfície Localizada (RPSL), que basicamente consiste na oscilação coletiva dos elétrons livres, criando uma densidade de carga em sua superfície quando o metal está em tamanho nanométrico. Este fenômeno provoca uma acentuada absorção de luz na região visível do espectro (UV-Visível), sendo que líquidos contendo nanopartículas apresentam coloração característica.

3.3.2. CATALISADORES DE Au

Os catalisadores contendo nanopartículas de Au suportadas em TiO_2 (Au/ TiO_2) têm sido considerados um dos mais ativos para a reação CO-PROX e os estudos têm mostrado que nanopartículas de Au devem ser menores que 5 nm para obter boas atividades [29, 33, 34]. Os resultados desses estudos também têm mostrado que a adição de quantidades adequadas de outros óxidos ao catalisador Au/ TiO_2 , como FeO_x [35], CeO_2 [36], CuO_x [37], Co_3O_4 [38], ZnO [39], pode alterar a interação eletrônica com o suporte e estabilizar as nanopartículas de Au, aumentando a atividade e estabilidade do catalisador.

3.3.3. CATALISADORES Au/TiO₂ E Au/MeO_x-TiO₂ SUPORTADOS

Os catalisadores contendo nanopartículas de Au suportadas em óxidos redutíveis apresentam-se mais ativos na reação CO-PROX que os suportados em óxidos não redutíveis, sendo o TiO₂ um dos suportes mais ativos [40, 41].

Com base nesses resultados, Behm et. al. [42] estudaram a cinética, os mecanismos e a influência do H₂ na oxidação do CO nos catalisadores Au/TiO₂ considerando a aplicação potencial desses catalisadores para a remoção de CO a partir de gases de alimentação ricos em hidrogênio contaminados com CO gerado pela reforma a vapor. Os catalisadores foram preparados por coprecipitação ou deposição-precipitação seguida de calcinações no ar a temperaturas entre 200 °C e 400 °C ou por um tratamento térmico a 200 °C em hidrogênio mostrando tamanhos de nanopartículas de Au entre 2,5 - 3 nm após a calcinação e cerca de 1,8 nm após o tratamento térmico. Os estudos mostraram que o H₂ afeta a oxidação do CO por meio da adsorção competitiva com o CO pelos sítios de Au. Foi observado também que em uma atmosfera livre de hidrogênio, e na presença de O₂, a formação de formiatos e, em particular, de carbonatos foi consideravelmente alta, sendo considerada responsável pela desativação do catalisador. Por outro lado, os autores relataram que na presença de hidrogênio a formação destas espécies era inibida.

Galletti et. al. [43] prepararam catalisadores de Au/TiO₂ pelo método de deposição-precipitação usando diferentes condições e descobriram que o catalisador preparado com pH 10,4 e calcinado a 300 °C mostrou-se mais adequado para a reação de CO-PROX reduzindo a concentração de CO abaixo de 10ppm dentro da faixa de temperatura de 60-80 °C; no entanto, a seletividade para o CO₂ foi de apenas 25%.

Chen et. al. [44] prepararam uma série de catalisadores Au/TiO₂ por método de foto-deposição e vários parâmetros de preparação, como o valor do pH, a intensidade e o tempo de irradiação foram variados. O tamanho das nanopartículas de Au depositadas no suporte foi dependente do tempo de irradiação, da fonte de luz UV e do valor de pH da preparação. Dessa forma, foi possível preparar catalisadores com tamanho médio de partículas de até 1,5 nm

e com uma faixa estreita de distribuição. Foi observado que para os catalisadores com menor tamanho de partículas houve maior atividade para a oxidação do CO. A oxidação preferencial de CO na corrente H_2 (CO-PROX) sobre estes catalisadores foi realizada em um leito fixo com uma alimentação de CO: O_2 : H_2 : He = 1: 1: 49: 49 (relações de volume). A melhor conversão de CO e a seletividade de CO_2 foram de 95% e 47%, respectivamente, obtidas a 80 °C.

Chen et. al. [35] prepararam uma série de catalisadores de Au (1% em massa) suportados em Fe_2O_3 - TiO_2 por precipitação-deposição com vários teores de ferro, onde os suportes de FeO_x - TiO_2 foram preparados por impregnação. Foi descrito que a adição de uma quantidade adequada de FeO_x pode melhorar a conversão de CO. A atividade catalítica do catalisador Au/ TiO_2 aumentou com o aumento da temperatura de reação até atingir a conversão máxima de CO de 85% entre 65 °C e 80 °C, diminuindo para 70% a 100 °C. O catalisador de Au/ FeO_x - TiO_2 (10:90) apresentou a melhor atividade, 100% de conversão do CO e seletividade a CO_2 de 48% a 80 °C.

Chen et. al. [36] prepararam uma série de catalisadores de Au (1% em massa) suportados em CeO_2 - TiO_2 por precipitação-deposição com vários teores de CeO_2 , onde os suportes de CeO_2 - TiO_2 foram preparados por impregnação. As análises XRD e TEM indicaram que as nanopartículas Au encontravam-se altamente dispersas nos suportes com tamanhos inferiores a 3 nm. O catalisador Au/ CeO_2 - TiO_2 (1: 9) foi o mais ativo para a reação CO-PROX, e mostrando conversão de CO de 94% e seletividade a CO_2 de 91% a 25 °C. Com o aumento da temperatura, a conversão de CO alcançou 100% a 50 °C e depois diminuiu devido à perda de seletividade acima desta temperatura.

Chen et. al. [37] prepararam uma série de catalisadores de Au suportados em CuO_x - TiO_2 com várias proporções atômicas de Cu/Ti pelo método de deposição-precipitação. O catalisador Au/ CuO_x - TiO_2 (Cu:Ti = 4.8:95.2) apresentou uma conversão de CO de 100% a 80 °C e seletividade a CO_2 de 68%; neste catalisador, as nanopartículas de Au encontravam-se bem dispersas no suporte e os testes de longa duração mostraram que o tamanho de cerca de 2,4 nm não mudou com o tempo de reação, sendo que a conversão a CO diminuiu ligeiramente de 100% para 95% e a seletividade a CO_2 praticamente não mudou. Eles concluíram que o catalisador Au/ CuO_x - TiO_2 apresentou-se

bastante ativo e, termicamente, estável para a reação CO-PROX em comparação com o catalisador Au/TiO₂.

Chen et al. [38] prepararam uma série de catalisadores de Au suportados em Co₃O₄-TiO₂ com diferentes quantidades de Co e testou na reação CO-PROX. As imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) mostraram que o catalisador Au/Co₃O₄-TiO₂ apresentava tamanhos de nanopartículas na faixa de 1,5 a 3 nm. Eles concluíram que os óxidos redutíveis Co₃O₄ e TiO₂ são suportes adequados para a reação CO-PROX, pois podem doar oxigênio presente em suas estruturas.

3.3.4. CATALISADORES CONTENDO Au E/OU SnO₂

Maeda et al [45] prepararam o catalisador Au/SnO₂ e testaram na oxidação do CO. Neste caso, não foram utilizadas as condições da reação CO-PROX, onde a oxidação é feita na presença de excesso de hidrogênio. Observaram que o catalisador apresentava uma alta atividade com quase 100% de conversão do CO a 0°C, e consideraram sua atividade tão alta quanto à do catalisador Au/TiO₂ para esta reação.

Recentemente, Wang et al [46] mostraram que a dispersão de SnO₂ na superfície da Al₂O₃ e a deposição de nanopartículas de Pd levou à obtenção do catalisador Pd-SnO₂/Al₂O₃ o qual se mostrou mais ativo na oxidação do CO quando comparado ao catalisador de Pd/SnO₂ e Pd/Al₂O₃. A melhor atividade foi atribuída à presença de espécies oxigenadas mais ativas e a um aumento da dispersão das nanopartículas de Pd.

3.4. MECANISMOS DE OXIDAÇÃO DO MONÓXIDO DE CARBONO

Os três mecanismos mais encontrados na literatura que explicam a reação de Oxidação do Monóxido de Carbono com o Suporte são: Mecanismos de Langmuir-Hinshelwood (LH), Eley-Rideal (ER) e Mars e van Krevelen (MvK).

3.4.1. MECANISMO DE LANGMUIR-HINSHELWOOD (LH)

Um esquema do mecanismo de Langmuir-Hinshelwood (LH) está representado na Figura 2. Nesse mecanismo, ambos os reagentes são adsorvidos na superfície do catalisador (Figura 2a.), antes de a reação ocorrer. A difusão na superfície facilita a interação entre as moléculas adsorvidas e, após o produto da reação (Figura 2b.) ser formado, é desorvido da superfície (Figura 2c.). Neste tipo de reação, a reatividade é mais alta quando a quantidade estequiométrica dos reagentes é adsorvida na superfície e ambos os reagentes estão completamente dispersos sobre a superfície [47-49].

Figura 2 - Mecanismo Langmuir-Hinshelwood com as respectivas etapas: a) Adsorção de moléculas reagentes da fase gasosa na superfície; b) Reação de moléculas adsorvidas; c) Dessorção dos produtos da reação na fase gasosa

3.4.2. MECANISMOS ELEY-RIDEAL (ER)

Outro mecanismo de reação utilizado para explicar a oxidação catalítica do CO é o Mecanismo Eley-Rideal [ER] e os passos da reação estão representados na Figura 3. Nesse mecanismo, apenas um dos reagentes adsorve na superfície (Figura 3a.); o outro reagente interage colidindo com a espécie adsorvida (Figura 3b.) diretamente na fase gasosa, seguido da desorção (Figura 3c.) do produto da reação [50-53].

Figura 3 - Mecanismo Eley-Rideal com as respectivas etapas: a) Adsorção de moléculas reagentes da fase gasosa na superfície; b) Colisão de uma molécula previamente adsorvida, reação e escape do produto na fase gasosa

3.4.3. MECANISMOS DE MARS E VAN KREVELEN (MvK)

O mecanismo de Mars e van Krevelen (MvK) foi proposto em 1954, para investigar a oxidação dos catalisadores de óxido de vanádio. Nesse mecanismo, o suporte é uma parte ativa do catalisador [54, 55], e consiste nos seguintes passos, como representado na Figura 4: O reagente forma uma ligação química com a superfície catalítica (Figura 4a.); O oxigênio presente na estrutura do suporte reage diretamente com os átomos da fase gasosa do reagente ligado quimicamente na superfície (Figura 4b.); Quando o produto da reação se desloca, a vagas de oxigênio no óxido metálico resultantes são regeneradas rapidamente pelo oxigênio presente na fase gasosa (Figura 4c.).

Figura 4 - Mecanismo Mars van Krevelen com as respectivas etapas: a) Molécula de CO ligada quimicamente à superfície do catalisador; b) Reação entre a molécula de CO e um átomo de oxigênio sólido presente na superfície do catalisador, a formação da molécula de CO₂ e a sua difusão da fase gasosa; c)

Regeneração da vacância na superfície pelo átomo de oxigênio, com oxigênio na fase gasosa

O catalisador de Au/TiO₂ é considerado um dos mais ativos para a reação preferencial do monóxido de carbono em baixas temperaturas [56-60]. Uma das equações de reação CO-PROX pelo Mecanismo de reação MvK para esse catalisador foram propostas por [61], onde Au/TiO_{2(vac)} é a vacância da superfície do catalisador. No primeiro ciclo do mecanismo, o CO reage com o átomo de oxigênio proveniente da estrutura do suporte do catalisador Au/TiO₂, ocorrendo como produto a vacância na superfície do catalisador e a oxidação a CO₂. O O₂ gasoso presente no meio é adsorvido na superfície do catalisador e um segundo ciclo do mecanismo ocorre. Nessa segunda etapa, um átomo de oxigênio, proveniente da estrutura do suporte, reage com o CO, enquanto o óxido da superfície do catalisador é regenerado. As equações dessa reação estão representadas na Tabela 1.

Tabela 1 - Equações de Reação Preferencial do CO para o catalisador Au/TiO₂

Reação	Observação
	1º Ciclo do Mecanismo MvK
	Absorção do O ₂ no Au/TiO _{2(vac)}
	2º Ciclo do Mecanismo MvK
	Reação Global

Apesar de esses estudos terem ajudado a compreender melhor a reação CO-PROX, na literatura ainda não existe um consenso sobre o mecanismo que mais se aproxima da reação real dos catalisadores de Au/TiO₂.

No entanto, a utilização de catalisadores Au/TiO₂ contendo SnO₂ para a purificação do gás hidrogênio, pelo método CO-PROX, ainda é pouco estudada na literatura.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES AuSnO₂/TiO₂

Os catalisadores Au-SnO₂/TiO₂, contendo 1% em massa de Au e 1 a 15% em massa de SnO₂ foram preparados pelo método da redução por álcool, desenvolvido no IPEN-CNEN/SP [12, 13], utilizando as seguintes rotas de síntese:

Rota A: O cloreto de estanho (SnCl₂.2H₂O – Vetec) e o ácido tetracloroáurico hidratado (H₂AuCl₆.xH₂O –Sigma Aldrich) foram dissolvidos em uma solução etileno glicol/água (etileno glicol (OH-CH₂-CH₂-OH, Dinâmica) na razão de 3/1 (v/v). A solução resultante, o óxido de titânio (TiO₂ P25 - Degussa) foi adicionado e a mistura resultante permaneceu sob refluxo por 2h. Por fim, o sólido foi filtrado, lavado com água e seco a 80 °C por 2 h

Rota B: O suporte de TiO₂ foi disperso na solução de etileno glicol / água e a mistura resultante foi imersa em um banho de óleo aquecido. Após atingir 160 ° C, uma solução de ácido tetracloroaurico (III) diluída em 10 mL de água foi rapidamente adicionada e submetida a refluxo durante 10 minutos (a cerca de 140 ° C). Após este período, o sólido foi filtrado, lavado com água e seco a 80 ° C durante 2 h;

Rota C: semelhante à rota B, com a adição da solução de ácido tetracloroaurico (III) e citrato de sódio (razão molar citrato: Au de 1:10) em 10 mL de água foi rapidamente adicionada;

Rota D: Foi adicionada à solução de etileno glicol/água a refluxo (a cerca de 160 °C) uma solução de ácido tetracloroaurico (III) e citrato de sódio (proporção citrato: Au de 1:10), onde uma solução de cor vermelha formou-se imediatamente e depois disso, o suporte de TiO₂ foi adicionado sob a mistura resultante, e permaneceu sob refluxo durante 15 minutos.

4.2. CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

Os catalisadores foram caracterizados por difração de raios-X (XRD), análise por energia dispersiva de raios X (EDX) e microscópio eletrônico de transmissão (MET) para determinar o tamanho, dispersão e composição das partículas formadas.

4.2.1. ENERGIA DISPERSIVA DE RAIOS-X (EDX)

As análises foram realizadas no Microscópio de Varredura Philips, modelo XL30 com feixe de elétrons de 20 keV equipado com microanalisador EDAX modelo DX-4. Foram coletados dados em pontos aleatórios da amostra e o resultado final, corresponde a uma média de 4 pontos.

4.2.2. DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)

Os difratogramas de raios-X foram obtidos em um difratômetro da marca Rigaku, modelo Miniflex II, com fonte de radiação Cu K α ($\lambda=1,54 \text{ \AA}$), com varredura em 2θ de 20° a 90° com passo de $0,05^\circ$ e tempo de contagem de 2 s.

4.2.3. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (MET)

As micrografias foram obtidas em um Microscópio Eletrônico de Transmissão (MET) marca JEOL modelo JEM-2100 (200Kv). 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 8 micrografias para cada amostra, de forma que a coleção de dados permitisse a construção de histogramas que representassem a distribuição do tamanho da nanopartículas.

4.2.4. TESTES CATALÍTICOS

Os catalisadores preparados foram avaliados em um reator de leito fixo na faixa de temperatura de 25 a 225°C. Uma mistura de gás contendo 1% v de CO e 99% v de H₂ foi misturado com o gás oxigênio (3% v). Foi utilizado um fluxo total dessa mistura de gases de 50 mL min⁻¹ e a massa do catalisador no leito catalítico foi de 100mg (velocidade espacial = 30.000 mL . g_{cat}⁻¹ . h⁻¹). Os produtos obtidos foram analisados em um cromatógrafo a gás (CG) marca Agilent Technologies®, modelo 7890A, com dois detectores para análise de gases: Detector por Ionização de Chama (FID) e o Detector por Condutividade Térmica (TCD). O FID foi utilizado para a detecção do CO e CO₂; e o TCD para os gases H₂ e O₂. A ordem da sequência de análises obedeceu ao seguinte método: Padrão – Amostra com Temperatura – Padrão; onde Padrão é o gás de síntese (Material de Referência), e Amostra com Temperatura é o gás passando pelo leito no forno onde se encontra o catalisador. Dessa forma, compara-se a razão do gás Padrão antes e depois da injeção da amostra da reação com o catalisador. Um esquema do sistema de testes catalíticos está representado na Figura 5.

Figura 5 - Sistema de testes catalíticos para a reação CO-PROX

Para avaliar o desempenho da amostra de cada catalisador foi calculado em porcentagem o resultado da conversão de CO de acordo com as equações 5 e 6, e da seletividade da reação da oxidação do CO de acordo com a equação 7.

$$XCO \% = \frac{([CO_i] - [CO_f]) \times 100}{[CO_i]}, \quad (\text{Eq. 5})$$

$$XO_2 \% = \frac{([O_{2i}] - [O_{2f}]) \times 100}{[O_{2i}]}, \quad (\text{Eq. 6})$$

$$SCO_2 \% = \frac{0,5 * [CO_{2f}]}{([O_{2i}] - [O_{2f}])} \times 100 \quad (\text{Eq. 7})$$

Onde, X_i é o número de mols do componente X de entrada no reator e Y_f é o número de mols do componente Y de saída do reator. No projeto, iremos utilizar a integração da área dos picos resultantes dos sensores do CG.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES $\text{AuSnO}_2/\text{TiO}_2$ (ROTA A)

Inicialmente os catalisadores $\text{AuSnO}_2/\text{TiO}_2$ foram preparados baseados na metodologia desenvolvida para a preparação de catalisadores PtSnO_2/C pelo método da redução por álcool. Por esta metodologia foi possível preparar nanopartículas de Pt e de óxido de estanho na faixa de 2-4 nm bem dispersas no suporte de carbono [12]. De forma semelhante, adaptou-se esta metodologia com o objetivo de obter catalisadores contendo nanopartículas de Au e de SnO_2 dispersas em TiO_2 . Foi observado na literatura que catalisadores com teor superior a 1% de massa de Au podem aumentar a chance de aglomeração das nanopartículas [62-64], diminuindo a área superficial e a interação metal-suporte. Assim, inicialmente preparamos os catalisadores Au/TiO_2 , Au/SnO_2 e $\text{AuSnO}_2/\text{TiO}_2$ contendo 1% em massa de Au e entre 1 e 15% em massa de SnO_2 .

5.1.1. ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA DE RAIOS-X (EDX)

As análises por EDX dos catalisadores preparados são mostradas na Tabela 2.

Tabela 2 - Composição química dos catalisadores (1% massa Au) obtidos por EDX

Catalisador	EDX (% massa)		
	Au	SnO_2	TiO_2
1% Au/TiO_2	1,0	-	99,0
1% Au -1% $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$	1,1	1,0	97,9
1% Au -5% $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$	1,1	5,4	93,5
1% Au -10% $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$	0,7	7,0	92,3
1% Au -15% $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$	1,0	9,2	89,8
1% Au/SnO_2	1,0	99,0	-

Para o catalisador Au/TiO₂ os valores em massa de Au e de TiO₂ foram iguais ao nominal. Para o catalisador Au/SnO₂ os valores em massa de Au e de SnO₂ também foram iguais ao nominal. Para o catalisador Au-5SnO₂/TiO₂ os valores obtidos encontram-se acima dos valores nominais, enquanto que, quando a % em massa de SnO₂ é aumentada para 10% ou mais, os valores de SnO₂ obtidos parecem atingir um limite de 7,0% em massa sugerindo que parte desta fase não é incorporada no catalisador. O mesmo ocorre para o catalisador Au-15SnO₂/TiO₂ que parece atingir um limite de 9,2% em massa de SnO₂.

5.1.2. DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)

Os suportes de titânia (TiO₂) e o dióxido de estanho (SnO₂) utilizados nas sínteses dos catalisadores foram inicialmente caracterizados por difração de raios-X e estão representados na Figura 6. O difratograma da TiO₂ (P25 Degussa) possui estrutura bi-cristalina compreendendo 75% de anatase (picos em $2\theta = 25^\circ, 38^\circ, 48^\circ, 54^\circ$ e 55° , correspondem aos planos (101), (004), (200), (105) e (211)), e 25% de rutilo (picos em $2\theta = 27^\circ, 36^\circ$ e 54° , correspondente aos planos (110), (101) e (211), respectivamente); e uma área superficial de 52 m².g⁻¹ e 21 nm de tamanho de partícula [65, 66]. As duas fases da titânia comercial apresentadas no DRX são consistentes com a titânia encontrada na literatura [67]. Os picos da fase cúbica de face centrada (CFC) das nanopartículas de Au são observados em 2θ : $38,2^\circ, 44,5^\circ, 64,5^\circ, 77,5^\circ$ e $81,7^\circ$. O dióxido de estanho apresenta os picos mais intensos em $27^\circ, 34^\circ, 38^\circ$ e 52° correspondentes aos planos (110), (101), (200), e (211), respectivamente, e correspondem a célula do tipo tetragonal (PDF #77- 448).

Os difratogramas de raios-X dos catalisadores 1%Au/TiO₂ e 1%Au/SnO₂ são mostrados na Figura 6. Os picos mais intensos dos planos do Au são (111), (200), (222), (311) e (222), nos ângulos de $38^\circ, 44^\circ, 64^\circ, 77^\circ$ e 82° , respectivamente, com uma fase cúbica (PDF #4-784). No entanto, para estes catalisadores não foi possível identificar nos difratogramas os picos relativos à difração da fase cúbica do Au. Isso ocorre, provavelmente, pela pequena quantidade de Au presente na amostra e/ou devido ao fato de as partículas de Au formadas apresentarem tamanhos de cristalito com dimensões nanométricas refletindo em um pico largo e de baixa intensidade que na presença de picos

cristalinos bem definidos e de alta intensidade dos suportes dificultam sua identificação.

Figura 6 - Difratogramas dos suportes SnO_2 e TiO_2 e dos catalisadores:

$1\% \text{Au/TiO}_2$ e $1\% \text{Au/SnO}_2$

Os difratogramas dos catalisadores $\text{Au/SnO}_2/\text{TiO}_2$ são mostrados na Figura 7. Para todos os materiais obtidos, também não foi possível identificar os picos relativos à fase cúbica do Au, conforme explicado anteriormente. Além disso, os picos relativos à fase SnO_2 também não se encontram presentes nestes difratogramas, apesar das análises de EDX indicarem a presença de Sn, sugerindo que a fase SnO_2 apresentam também tamanhos de cristaltos bastante pequenos.

Figura 7 - Difratoogramas dos catalisadores AuSnO₂/TiO₂ contendo 1% em massa de Au e diferentes % em massa de SnO₂

5.1.3. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (MET)

As imagens obtidas por microscopia eletrônica de transmissão foram usadas para avaliar a distribuição e o tamanho médio das nanopartículas dos catalisadores preparados e estão representados na Figura 8 (A-D). Para o catalisador Au/TiO₂ (Fig. 8 A), observa-se que as partículas de Au formadas apresentaram uma distribuição de tamanho bastante larga e tamanho médio de partículas relativamente grandes (na escala de 0,2 μm). Além disso, o suporte possui tamanho médio de 21 nm, valor inferior às partículas de Au.

Figura 8 - Micrografias de transmissão dos catalisadores e seus respectivos histogramas do tamanho da partícula: (A) 1%Au/TiO₂, (B) 1%Au-1%SnO₂/TiO₂, (C) 1%Au-5%SnO₂/TiO₂, (D) 1%Au-10%SnO₂/TiO₂ e (E) 1%Au-15%SnO₂/TiO₂

Na figura 8(B), observa-se que no catalisador 1%Au-1%SnO₂/TiO₂ a nanopartícula sofreu uma diminuição no tamanho médio de 14 ± 6 nm e uma distribuição não uniforme sobre o suporte. Uma diminuição do tamanho médio de partículas e na distribuição dos tamanhos é observada também para os catalisadores 1%Au-5%SnO₂/TiO₂ e 1%Au-10%SnO₂/TiO₂ (Figura 8 (C-D), respectivamente), os quais apresentaram tamanhos médios de partículas de aproximadamente 8 ± 6 nm e 8 ± 4 nm, mostrando ocorrer uma diminuição do tamanho das nanopartículas de Au formadas na presença do SnO₂. O catalisador 1%Au-15%SnO₂/TiO₂ (Figura 8 (E)), apresentou um tamanho médio da nanopartícula de 10 ± 4 nm. Esse tamanho médio é maior que catalisadores contendo menor quantidade de massa de SnO₂, o que pode indicar uma limitação Sn para estabilizar o tamanho da partícula de Au. Observa-se também nessas micrografias (Figura 8 (C-D-E)) a presença de nanopartículas apresentando uma tonalidade mais clara com tamanhos bem pequenos na faixa de 2-4 nm, as quais provavelmente podem ser referentes à fase SnO₂, não identificada nos difratogramas.

5.1.4. TESTES CATALÍTICOS

Os catalisadores preparados foram testados na reação de oxidação preferencial do CO na presença de hidrogênio (reação CO-PROX) e os resultados são mostrados nas Figuras 9-11. Os testes catalíticos foram repetidos três vezes e os resultados correspondem à média desses testes. Inicialmente o suporte de TiO₂ e SnO₂ foi tratado pelo método de redução por álcool e testado como catalisador na reação CO-PROX (Figura 9) e não apresentou atividade catalítica relevante em toda faixa de temperatura estudada.

Observa-se na Figura 9-A um consumo de O₂ para o suporte TiO₂, o que pode ser justificado pela vacância/defeito do material [68].

Figura 9 - Conversão de CO e seletividade a CO₂ em função da temperatura para os materiais TiO₂(A) e SnO₂(B)

Os resultados dos testes catalíticos dos catalisadores Au/TiO₂ e Au/SnO₂ estão representados na Figura 10. Para os dois catalisadores, a conversão do CO a CO₂ apresentou-se inferior a 25% em toda a faixa de temperatura, com o catalisador Au/TiO₂ apresentando a maior conversão do CO (21%) a 200 °C com seletividade a CO₂ de 28% a 175 °C e o catalisador Au/SnO₂ a maior conversão de CO de 13% e seletividade de 68% a 175 °C. Ambos os catalisadores também apresentaram um consumo de 100% do O₂ a 225 °C. Durante o teste, e nessa faixa de temperatura, foi observado água no interior do tubo; o sensor de temperatura acusou um aquecimento sem controle do sistema, indicando exotermia da reação. Esses fatos indicam que todo o oxigênio está sendo

consumido para a reação da formação de H_2O , conforme exposto na Equação 6, do Capítulo 3.

Figura 10 - Conversão de CO e seletividade a CO₂ em função da temperatura para os catalisadores: (A) 1%Au/TiO₂ e (B) 1%Au/SnO₂

Os testes catalíticos dos catalisadores AuSnO₂/TiO₂ com diferentes % em massa de SnO₂ são mostrados na Figura 11 (A-C). Para todos os catalisadores desta série observa-se que a atividade catalítica torna-se significativa somente acima de 100 °C e as máximas conversões de CO na faixa de 10 a 50%

apresentam valores baixos e ocorrem entre 125 a 175 °C, e os valores de seletividade a CO₂ (entre %) também são baixos, comparado com valores encontrados na literatura.

Figura 11 - Conversão de CO (A), Conversão de O₂ (B) e seletividade a CO₂ (C) em função da temperatura para os catalisadores AuSnO₂/TiO₂

Para essa série de catalisadores, observa-se máxima conversão a CO e seletividade a CO₂ para o material preparado com 10% de massa de SnO₂, muito provavelmente pela maior quantidade de nanopartículas de Au de 5 nm observadas na micrografia (Figura 8 (D)). Trabalhos na literatura mostram que a adição de alguns óxidos na faixa de 5 a 10% em massa a catalisadores Au/TiO₂ resultou em uma nanopartícula menor, e também ao aumento na conversão e seletividade [6, 35, 36, 37, 38, 39].

No entanto, para todos os catalisadores avaliados apresentaram baixa atividade e seletividade para a oxidação preferencial do CO quando comparado com os resultados na literatura [32, 33, 43, 56, 58, 60], o que pode estar relacionado ao tamanho médio das nanopartículas de Au presentes nestes catalisadores, as quais deveriam apresentar tamanhos de partículas menores que 5 nm [33]. Dessa forma, o método da redução por álcool, da forma como utilizado nestes experimentos, não se apresentou adequado para obter nanopartículas de Au com tamanhos menores que 5 nm ao contrário do observado quando se prepara nanopartículas de Pt por este método [12].

Na Tabela 3 são apresentados os melhores valores de conversão a CO e seletividade a CO₂ dos catalisadores Au/TiO₂ e AuSnO₂/TiO₂ (1 a 15% em massa SnO₂) preparados pelo método de redução por álcool.

Tabela 3: Atividade Catalítica e diâmetro médio de partículas de Au para os catalisadores Au/TiO₂ e AuSnO₂/TiO₂ preparados pelo método de redução por álcool

Catalisador	Conversão CO (%)	Seletividade CO ₂ (%)	Conversão O ₂ (%)	Temperatura (°C)	Diâmetro NP (nm)
1%Au	21	28	44	175	232 ± 106
1%-1%SnO ₂	37	18	99	150	14 ± 6
1%Au-5%SnO ₂	33	18	100	125	8 ± 6
1%Au-10%SnO ₂	50	28	90	125	8 ± 4
1%Au-15%SnO ₂	23	16	100	150	10 ± 4

O catalisador Au/TiO₂ resultou em uma baixa atividade catalítica, muito provavelmente pelo tamanho da partícula que ficou grande (em média 200 nm), muito acima do que encontrado na literatura (abaixo de 10 nm).

De um modo geral, observa-se que para todos catalisadores da série $\text{AuSnO}_2/\text{TiO}_2$, resultou em um tamanho médio de nanopartícula de Au de 10 nm. Uma maior conversão a CO e seletividade a CO_2 ocorrem a menores temperaturas para os catalisadores contendo 5% e 10% de SnO_2 , muito provavelmente pois esses catalisadores apresentaram resultados de maior frequência de partículas de Au abaixo de 10 nm.

No entanto, os resultados da atividade catalítica apresentados ficaram muito abaixo comparado a catalisadores encontrados na literatura. Decidiu-se então modificar as condições de síntese visando à diminuição do tamanho das nanopartículas de Au obtidas, inicialmente para o catalisador Au/TiO_2 , o qual apresentou tamanhos de partícula na faixa de 50 a 200 nm (Fig. 8A) e, posteriormente, utilizar a melhor rota desenvolvida na preparação dos catalisadores $\text{AuSnO}_2/\text{TiO}_2$.

5.2. ESTUDO DE DIFERENTES ROTAS PARA A PREPARAÇÃO DO CATALISADOR Au/TiO_2

Um estudo de Grass *et. al.* mostrou que a preparação de nanopartículas de Rh utilizando etileno glicol como agente redutor, como no método da redução por álcool, levou a formação de menores tamanhos de partículas que podem ser obtidos com a adição de citrato de sódio como estabilizante [69]. Também é conhecido que o citrato de sódio, apesar de ser um agente redutor fraco, pode também atuar na redução de precursores de Au, como agente redutor e estabilizante das nanopartículas formadas [70]. Além disso, a adição do precursor de Au ao meio reacional na temperatura de refluxo ($\sim 160^\circ\text{C}$) pode ocasionar um aumento na cinética de redução do precursor de Au levando a uma maior formação de núcleos de Au (sementes) e a uma redução no tamanho das partículas. Então, os catalisadores Au/TiO_2 (1% em massa de Au) foram preparados pelo método de redução por álcool [71, 72], agora, sob diferentes rotas:

- **Rota A:** O precursor do Au foi dissolvido em uma solução de etileno glicol/água e, após, foi adicionado o suporte TiO_2 . Após a mistura

resultante, foi colocada em um banho aquecido permanecendo sob agitação e refluxo por 2 horas;

- **Rota B:** Primeiramente, o suporte TiO_2 foi disperso na solução de etileno glicol/água e permaneceu sob refluxo até atingir $160\text{ }^\circ\text{C}$. Após uma solução do precursor do Au foi adicionada a solução sob refluxo;
- **Rota C:** Semelhante à Rota B, com a adição do citrato de sódio à solução do precursor do Au;
- **Rota D:** À solução de etileno glicol/água sob refluxo foi adicionada a solução do precursor do Au e citrato de sódio em água. Imediatamente após a adição ocorreu a formação de uma solução de cor avermelhada. O suporte TiO_2 foi adicionado à solução resultante sob agitação e refluxo.

Em todas as rotas, os sólidos resultantes foram filtrados, lavados com água e secos.

Figura 12 - Novas Rotas de Síntese: Rota A – Método de redução etileno glicol/água; Rota B – Adição do precursor do Au após o suporte TiO_2 ser aquecido; Rota C – Semelhante à Rota B, mas com a adição do citrato de sódio à solução do precursor do Au; Rota D – Aquecimento da solução de etileno glicol/água e após a adição do precursor do Au e citrato de sódio em água. Em seguida, adição do suporte TiO_2

5.2.1. ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA DE RAIOS-X (EDX)

A análise EDX mostrou que todas as amostras obtidas dos catalisadores Au/TiO₂ (Rotas A-D) contém 1% em massa de Au e 99% em massa de TiO₂ mostrando que todo o precursor Au foi reduzido e depositado no suporte de TiO₂, conforme representada na Tabela 4.

Tabela 4 - EDX dos catalisadores Au/TiO₂ sintetizados por diferentes rotas

Rota	EDX (% massa)	
	Au	TiO ₂
A	1,0	99,0
B	1,2	98,8
C	1,1	98,9
D	1,1	98,9

5.2.2. DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)

Os difratogramas de raios-X do suporte TiO₂ e os catalisadores Au/TiO₂ são mostrados na Figura 14. Não foram observados nos difratogramas os picos referentes à fase Au (CFC) provavelmente devido aos tamanhos de cristalitos serem muito pequenos e/ou devido à quantidade pequena (1% de massa) de Au presente nas amostras. Isto pode resultar em picos largos e/ou de baixa intensidade que na presença de picos bem definidos e de alta intensidade da fase cristalina de TiO₂ dificultam sua identificação.

Figura 13 - Difratomogramas do suporte TiO_2 e dos catalisadores sintetizados através de diferentes rotas

5.2.3. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (MET)

As micrografias dos catalisadores Au/TiO_2 preparados pelas rotas A-D são mostradas na Figura 15 (A-D).

Para a Rota A, a micrografia (Figura 15.A) mostrou que as nanopartículas Au apresentam grandes tamanhos na faixa de 100-400 nm. Ao contrário do que foi observado para a preparação de eletrocatalisadores Pt/C e PtSnO_2/C pela rota A [12, 71, 73], onde pequenas nanopartículas de Pt na faixa de 2-5 nm poderiam ser obtidas, mesmo para catalisadores preparados com 20% em massa de Pt .

Neste procedimento modificado (Rota B), o suporte de TiO_2 foi disperso em solução de etileno glicol/água e a mistura resultante foi aquecida a 160 °C sob refluxo. Depois disso, uma solução contendo o precursor de Au foi rapidamente adicionada. A micrografia (Figura 15.B) mostrou que as nanopartículas de Au diminuíram de cerca de 200 nm para 22 nm. Neste caso, a adição do precursor de Au a temperatura mais elevada (Rota B) modificou a

cinética de redução do precursor de Au, provavelmente, levando a um aumento na formação de núcleos (sementes), com a consequente diminuição do tamanho das nanopartículas. No entanto, os tamanhos de nanopartículas de Au obtidos ainda não se encontravam dentro da faixa esperada.

Figura 14 – Micrografias das diferentes Rotas (A-D) de síntese e os respectivos histogramas

Na Rota C uma solução do precursor de Au e citrato de sódio foi rapidamente adicionada ao suporte de TiO₂ disperso em solução de etileno glicol/água sob refluxo. A micrografia do catalisador Au/TiO₂ resultante (Figura 15.C) mostrou uma diminuição significativa dos tamanhos de nanopartículas de Au apresentando um tamanho médio de 8 ± 3 nm.

Na Rota D, o precursor de Au e o citrato de sódio foram primeiro adicionados à solução de etileno glicol/água sob refluxo onde as nanopartículas de Au foram formadas e estabilizadas resultando em uma solução de cor vermelha. Após o suporte de TiO₂ foi adicionado a esta solução a fim de suportar as nanopartículas formadas, as quais apresentaram tamanho médio na faixa de 15 ± 4nm, conforme micrografia (Figura 15.D).

5.2.4. TESTES CATALÍTICOS

A atividade catalítica dos catalisadores Au/TiO₂ preparados pelas rotas A-D são mostrados na Figura 16 (A-C). O catalisador preparado pela rota A apresentou a melhor conversão de CO (21%) a 200 °C e a melhor seletividade a CO₂ (30%) a 175 °C. Assim, o catalisador preparado pela rota A apresentou uma baixa atividade e seletividade para a oxidação preferencial do CO quando comparado aos resultados descritos na literatura [6, 35, 36, 37, 38, 39], o que pode estar relacionado ao tamanho das nanopartículas de Au (~ 200 nm) neste material. A atividade catalítica dos catalisadores Au/TiO₂ é fortemente afetada pelo tamanho das nanopartículas que devem apresentar tamanhos menores que 5 nm para apresentarem uma boa atividade [33].

O catalisador sintetizado pela rota B não apresentou melhora significativa de atividade catalítica quando comparado ao catalisador obtido pela rota A. A maior conversão de CO foi de 26% a 200 °C, e a melhor seletividade a CO₂ foi de 17% a 75 °C. Portanto, apesar da diminuição no tamanho das nanopartículas (22 nm) isto ainda não foi suficiente para ocasionar um aumento significativo de atividade.

O catalisador preparado pela rota C apresentou os melhores resultados convertendo 88% do CO com uma seletividade a CO₂ de 47% a 100°C. O consumo total de O₂ presente no meio reacional teve início em temperaturas mais baixa (ao redor de 50°C) que o observado para os outros catalisadores e 100% do O₂ já havia sido consumido na temperatura de 125°C, enquanto isto ocorreu para os outros catalisadores somente acima de 150°C. Este melhor resultado observado para o catalisador preparado pela rota C pode ser atribuído ao menor tamanho de partículas de Au (8 nm) obtido para este material.

A atividade catalítica do material sintetizado pela rota D (tamanho das nanopartículas Au de 15 nm) apresentou uma melhora significativa em relação aos materiais preparados pelas rotas A e B, resultando em uma conversão de CO de 64% a 125 °C e uma seletividade a CO₂ de 38% a 100 °C, no entanto, o desempenho foi inferior ao obtido pelo catalisador preparado pela rota C.

Figura 15 – Conversão do CO (A), Conversão do O₂ (B) e Seletividade a CO₂ (C) para os catalisadores Au/TiO₂ (rotas A-D)

A melhor atividade apresentada pelo catalisador obtido pela rota C (conversão de CO de 88% e seletividade a CO₂ 47% a 100 °C) pode ser relacionada ao seu menor tamanho médio de partículas de Au (8 nm) e também pela maior quantidade de partículas próximas de 5 nm, comparado com os demais catalisadores desse estudo de rota. Resultados semelhantes são descritos na literatura para o catalisador Au/ZrO₂ que apresenta um tamanho similar de nanopartículas (7 nm) e 90% de conversão a CO e 50% de seletividade a CO₂ a 100 °C [73]. Na tabela 5 estão representados o catalisador Au/TiO₂ sintetizados por diferentes rotas e as respectivas atividades catalíticas e o tamanho da partícula.

Tabela 5: Atividade Catalítica e diâmetro médio de partículas de Au para o catalisador Au/TiO₂ sintetizado por diferentes rotas

Rota	Conversão CO (%)	Seletividade CO ₂ (%)	Conversão O ₂ (%)	Temperatura (°C)	Diâmetro NP (nm)
A	21	28	44	175	232 ± 106
B	26	10	95	200	22 ± 7
C	88	47	70	100	8 ± 3
D	64	31	100	125	15 ± 4

Observa-se que o catalisador sintetizado pela rota C apresentou uma melhor atividade catalítica em uma menor temperatura comparado com os demais catalisadores. Muito provavelmente essa melhora na atividade foi o resultado do tamanho da nanopartícula de Au que ficou abaixo de 10 nm e também pela maior frequência de partícula abaixo de 5 nm (Figura 15 (C)).

Nesse estudo de diminuição de partícula, o catalisador que apresentou o menor tamanho médio da nanopartícula de Au e uma melhor atividade catalítica foi aquele sintetizado pela rota C, e por isso, decidiu-se que os demais catalisadores Au/TiO₂ e AuSnO₂/TiO₂ (Com variação de 1% e 10% de massa de SnO₂) serão sintetizados, caracterizados e testados suas atividades catalíticas.

5.3. PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES Au/TiO₂ e AuSnO₂/TiO₂ (ROTA C)

Nessa etapa foram preparados e caracterizados os catalisadores das séries Au/TiO₂ e AuSnO₂/TiO₂ pela rota C e após submetidos ao teste catalítico.

5.3.1. ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA DE RAIOS-X (EDX)

Os resultados da composição química dos catalisadores Au/TiO₂ e AuSnO₂/TiO₂ preparados pela rota C variando a razão molar citrato: Au e a % em massa de SnO₂ estão representados na Tabela 6.

Tabela 6 - Composição química dos catalisadores (1% massa Au) obtidos por EDX

Catalisador	Razão Molar Citrato: Au	EDX (% massa)		
		Au	SnO ₂	TiO ₂
1%Au/TiO ₂	10:1	1,1	-	98,9
1%Au/TiO ₂	50:1	0,9	-	99,1
1%Au-1%SnO ₂ /TiO ₂	10:1	1,2	0,9	97,9
1%Au-1%SnO ₂ /TiO ₂	20:1	1,0	0,8	98,2
1%Au-1%SnO ₂ /TiO ₂	50:1	1,1	0,9	98,1
1%Au-10%SnO ₂ /TiO ₂	10:1	1,1	7,1	91,8
1%Au-10%SnO ₂ /TiO ₂	20:1	0,3	4,9	94,8
1%Au-10%SnO ₂ /TiO ₂	50:1	0,5	4,3	95,2

Os catalisadores Au/TiO₂ e os catalisadores AuSnO₂/TiO₂ contendo 1% em massa de SnO₂ apresentaram % em massa de Au, SnO₂ e TiO₂ semelhante à nominal. Por outro lado, para os catalisadores AuSnO₂/TiO₂ contendo 10% em massa de SnO₂, as % de Au e SnO₂ apresentaram-se menores que as nominais. As caracterizações foram repetidas duas vezes, e os valores encontrados foram similares.

5.3.2. DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)

Os difratogramas dos catalisadores 1%Au/TiO₂ com variação da razão Citrato:Au são mostradas na Figura 17. Como apresentado no Capítulo 5.1.2, o difratograma do catalisador sintetizado pela Rota C, 1%Au/TiO₂ com uma razão Citrato:Au 10:1 observou-se apenas os picos da fase cristalina de TiO₂, não apresentando os picos da fase cristalina do Au, o mesmo ocorreu para o catalisador 1%Au/TiO₂ com uma razão Citrato:Au 50:1.

Figura 16 – Difratogramas de raios-X dos catalisadores 1%Au/TiO₂ com diferentes razões molares Citrato:Au

Os difratogramas de raios-X dos catalisadores AuSnO₂/TiO₂ preparados com 1% e 10% em massa de SnO₂ são mostrados nas Figuras 18 e 19, respectivamente.

Figura 17 – Difratomogramas de raios-X dos catalisadores 1%Au-1%SnO₂/TiO₂ com diferentes razões molares Citrato: Au.

Para os catalisadores Au-SnO₂/TiO₂ contendo 1% em massa de SnO₂ e diferentes razões Citrato: Au, observam-se nos difratogramas, apenas os picos da fase cristalina de TiO₂. Os picos referentes à fase SnO₂ e a fase Au com estrutura cúbica de face centrada não são observados, provavelmente pela pequena quantidade de Au e de SnO₂ presentes nestas amostras e/ou devido às partículas formadas apresentarem tamanhos de cristalito bem pequenos, como já observado (Capítulo 5.1.2) para os catalisadores preparados sem a adição de citrato.

Figura 18 – Comparação de difratograma da série de catalisadores 1%Au-10%SnO₂/TiO₂ com a variação molar de Citrato:Au

Resultados similares são também observados nos difratogramas dos catalisadores Au-SnO₂/TiO₂ contendo 10% em massa de SnO₂ e preparados com diferentes razões Citrato:Au.

5.3.3. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (TEM)

Os histogramas e as micrografias dos catalisadores 1%Au/TiO₂ com variação da razão Citrato:Au são mostradas na Figura 20. Como apresentado no Capítulo 5.2, o catalisador sintetizado pela Rota C, 1%Au/TiO₂ com uma razão Citrato:Au 10:1, apresentou um tamanho médio da nanopartícula de 8 ± 3 nm. O catalisador 1%Au/TiO₂ com uma razão Citrato:Au 50:1 apresentou tamanho médio da nanopartícula de 10 ± 5 nm.

Figura 19 – Micrografias de transmissão dos catalisadores 1%Au/TiO₂ e seus respectivos histogramas do tamanho da partícula com a variação da razão Citrato:Au: (A) 10:1 e (B) 50:1

Na Figura 21 são mostradas as micrografias eletrônicas de transmissão e os histogramas dos catalisadores AuSnO₂/TiO₂ com 1% em massa de SnO₂ preparados com razões molares citrato:Au. Os materiais com razões molares citrato:Au de 10:1 e 20:1 apresentaram tamanhos de cristalito e dispersão semelhantes (6 ± 3 nm), porém bem menores que os observados para o material de mesma composição preparado na ausência de citrato (Fig. 4 B - 11 ± 5 nm). O aumento da razão citrato:Au para 50:1 levou a uma diminuição no tamanho de partículas para 4 ± 2 nm.

Figura 20 – Micrografias de transmissão dos catalisadores 1%Au-1%SnO₂/TiO₂ e seus respectivos histogramas do tamanho da partícula com a variação da razão Citrato:Au: (A) 10:1, (B) 20:1 e (C) 50:1

As micrografias eletrônicas de transmissão e os histogramas dos catalisadores AuSnO₂/TiO₂ contendo 10% em massa de SnO₂ e razões molares Citrato:Au de 10:1, 20:1 e 50:1 são mostrados na Figura 22 (A-C), os quais apresentaram tamanho médio de cristalito de $7 \pm 4 \text{ nm}$, $6 \pm 4 \text{ nm}$ e $7 \pm 5 \text{ nm}$, respectivamente. Comparando-se estes valores de tamanho médio de cristalito com o material preparado na ausência de citrato (Fig. 4D – $8 \pm 4 \text{ nm}$) observa-se uma pequena diminuição do tamanho médio de cristalito, no entanto, a faixa de dispersão das nanopartículas foi semelhante.

Figura 21 – Micrografias de transmissão dos catalisadores e seus respectivos histogramas do tamanho da partícula: (A) 1%Au-10%SnO₂/TiO₂ Citrato: Au 10:1, (B) 1%Au-10%SnO₂/TiO₂ Citrato: Au 20:1 e (C) 1%Au-10%SnO₂/TiO₂ Citrato: Au 50:1

5.3.4. TESTES CATALÍTICOS

Os catalisadores 1%Au/TiO₂ preparado através da Rota C, com diferentes razões molares de Citrato: Au estão apresentados na Figura 23 (A-C). Observa-se que o catalisador, sem adição do citrato, apresentou baixa atividade catalítica, tendo a conversão do CO abaixo de 25% e seletividade do CO₂ de 28% em 175 °C. O catalisador sintetizado com razão molar de Citrato: Au de 10:1 apresentou uma melhora significativa na atividade catalítica, chegando a uma conversão de CO de 88% e uma seletividade da CO₂ de 47% a 100 °C. Entretanto, o catalisador sintetizado com razão molar de Citrato: Au de 50:1 resultou em uma atividade catalítica inferior comparada ao catalisador de 10:1, com conversão do CO de 76% e seletividade do CO₂ de 13% a 106 °C.

Figura 22 – Conversão de CO (A), Conversão O₂ (B) e seletividade a CO₂ (C) em função da temperatura para o catalisador 1%Au/TiO₂ preparado com diferentes razões molares Citrato: Au

Os testes catalíticos dos catalisadores 1%Au-1%SnO₂/TiO₂ preparados com diferentes razões molares Citrato: Au são mostrados na Figura 24. Para todos os catalisadores dessa série observa-se que as atividades catalíticas

foram maiores que as observadas para os catalisadores preparados pela Rota A (Figura 16 (A-C)) que apresentaram conversões de CO próximas de 30% e seletividade a CO_2 de 15% a 150 °C, sendo que o catalisador preparado com razão molar citrato:Au de 50:1 apresentou uma sensível melhora de atividade com máxima conversão de CO de 79% e seletividade a CO_2 de 25% a 100 °C.

Figura 23 – Conversão de CO (A), Conversão O_2 (B) e seletividade a CO_2 (C) em função da temperatura para o catalisador 1%Au-1% $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ preparado com diferentes razões molares Citrato:Au

Os testes catalíticos dos catalisadores 1%Au-10%SnO₂/TiO₂ com diferentes razões molares citrato:Au são mostrados na Figura 25.

Figura 24 – Conversão de CO (A), Conversão do O₂ (B) e seletividade a CO₂ (C) em função da temperatura para o catalisador 1%Au-10%SnO₂/TiO₂ preparado com diferentes razões molares Citrato:Au

Estes catalisadores apresentaram perfis semelhantes de conversão de CO e seletividade a CO₂ com valores na faixa de 52% e 35%, respectivamente, entre 100 °C e 125 °C. Comparado ao material inicialmente preparado (rota A),

o qual apresentou uma conversão de CO de cerca de 25% e seletividade a CO₂ de 17% entre 125 e 150 °C, esta pequena melhora na conversão e seletividade pode estar relacionada à diminuição do tamanho de partículas de Au, o qual é de cerca de 7 ± 4 nm para os materiais preparados na presença de citrato (Fig. 22 A-C) e de 8 ± 4 nm (Fig. 8D) para o material preparado pela rota A.

Na Tabela 7 são apresentados os melhores valores de conversão a CO e seletividade a CO₂ dos catalisadores Au/TiO₂ e AuSnO₂/TiO₂ (1 e 10% em massa SnO₂) preparados com diferentes razões citrato:Au. Os catalisadores não contendo nenhum valor da razão molar Citrato:Au são sintetizados pela Rota A, os que contem valores são sintetizados pela Rota C.

Tabela 7: Atividade Catalítica e diâmetro médio de partículas de Au para os catalisadores Au/TiO₂ e AuSnO₂/TiO₂ preparados pela rota A e pela rota C com diferentes razões molares citrato:Au

Catalisador	Razão Molar Citrato:Au	Conversão CO (%)	Seletividade CO ₂ (%)	Conversão O ₂ (%)	Temperatura (°C)	Diâmetro NP (nm)
1%Au	-	21	28	44	175	232 ±106
1%Au	10:1	88	47	70	100	8 ± 3
1%Au	50:1	76	13	100	106	10 ± 5
1%-1%SnO ₂	-	37	18	100	150	14 ± 6
1%Au-1%SnO ₂	10:1	56	28	100	126	6 ± 2
1%Au-1%SnO ₂	20:1	45	22	90	76	6 ± 3
1%Au-1%SnO ₂	50:1	79	25	100	100	4 ± 2
1%Au-10%SnO ₂	-	50	28	90	125	8 ± 4
1%Au-10%SnO ₂	10:1	47	24	100	102	7 ± 4
1%Au-10%SnO ₂	20:1	40	20	100	128	6 ± 4
1%Au-10%SnO ₂	50:1	45	22	100	103	7 ± 5

Observa-se de um modo geral que para estes catalisadores uma maior conversão a CO e seletividade a CO₂ ocorrem a menores temperaturas para os catalisadores com menores tamanhos de partícula de Au dentro de cada série.

Dentre estes catalisadores, o AuSnO₂/TiO₂ preparado com 1% em massa de SnO₂ e com razão citrato:Au de 50:1 apresentou o menor tamanho de partícula (4 ± 2 nm) e uma boa atividade catalítica com 79% de conversão de

CO e seletividade a CO₂ de 25% a 100 °C. No entanto, baseado nestes resultados o SnO₂ parece favorecer mais a diminuição do tamanho das nanopartículas de Au na preparação dos catalisadores AuSnO₂/TiO₂ do que contribuir no aumento de atividade catalítica atuando em conjunto com as nanopartículas de Au.

6. CONCLUSÕES

O método da redução por álcool, como utilizado para a preparação de catalisadores PtSnO_2/C (rota A), não se mostrou adequado para a obtenção de catalisadores Au/TiO_2 e $\text{AuSnO}_2/\text{TiO}_2$ contendo nanopartículas de Au com tamanhos menores que 10 nm bem dispersas sobre o suporte. Assim, os catalisadores inicialmente obtidos por esta rota apresentaram baixa atividade catalítica para a reação CO-PROX.

O estudo da modificação da metodologia de preparação do catalisador Au/TiO_2 por diferentes rotas, visando à diminuição do tamanho das nanopartículas de Au e uma melhor dispersão sobre o suporte, mostrou que a adição do precursor de Au à solução etileno glicol/água contendo o suporte de TiO_2 sob refluxo a 160 °C (rota B) levou a uma diminuição no tamanho de partículas, no entanto, esta modificação não se mostrou adequada, pois a atividade catalítica ficou abaixo dos valores encontrados na literatura.

A adição de uma solução contendo o precursor de Au e citrato de sódio, o qual pode funcionar como um agente estabilizante e também agente redutor, à solução contendo o suporte de TiO_2 sob refluxo (rota C) levou a uma forte diminuição do tamanho de partículas de Au (menores que 10 nm) e a uma melhor distribuição sobre o suporte de TiO_2 .

Pela rota D, as nanopartículas de Au foram inicialmente formadas pelo aquecimento da solução do precursor de Au e citrato de sódio sob refluxo e após foi feita a adição do suporte de TiO_2 . No entanto, nesse caso, as nanopartículas de Au formadas foram maiores que as obtidas pela rota C.

Para os catalisadores Au/TiO_2 e $\text{AuSnO}_2/\text{TiO}_2$ (1 e 10% em massa de SnO_2) preparados pela rota C variando a razão molar citrato:Au observou-se uma maior conversão de CO e seletividade a CO_2 a uma menor temperatura quando comparados aos mesmos catalisadores preparados pela rota A (ausência de citrato) o que pode ser atribuído ao menor tamanho de partículas de Au para os catalisadores obtidos pela rota C. Dentre estes catalisadores, o $\text{AuSnO}_2/\text{TiO}_2$ preparado com 1% em massa de SnO_2 e com razão citrato:Au de 50:1 apresentou o menor tamanho de partícula (4 ± 2 nm) e uma boa atividade catalítica com 79% de conversão de CO e seletividade a CO_2 de 25% a 100 °C. Por outro lado, o SnO_2 parece favorecer mais a diminuição do tamanho das

nanopartículas de Au na preparação dos catalisadores $\text{AuSnO}_2/\text{TiO}_2$ do que contribuir no aumento de atividade catalítica atuando em conjunto com as nanopartículas de Au.

O catalisador Au/TiO_2 sintetizado pela rota C foi o que apresentou a melhor atividade catalítica (Conversão de 88% e Seletividade de 47% a 100°C) dentre todos os catalisadores produzidos nesse trabalho. Entretanto todos os catalisadores mostraram baixa atividade catalítica comparados a catalisadores encontrados na literatura.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Estudar o efeito de outras variáveis na preparação dos catalisadores como, por exemplo, outros precursores de Au, o pH do meio reacional e álcoois com ponto de ebulição mais elevados como glicerol, dietileno glicol, aquecimento por micro-ondas.

Estudar a atividade catalítica desses materiais em condições PROX reais, ou seja, na presença de água e CO₂. Os materiais foram estudados apenas em condições ideais de mistura H₂ e CO.

8. REFERÊNCIAS

- [1] SAAVEDRA, J.; WHITTAKER, T.; CHEN, Z. et. al. Controlling activity and selectivity using water in the Au-catalysed preferential oxidation of CO in H₂, **Nature Chemistry**, v.8, p.584-589, 2016.
- [2] STEELE, B. C. H.; HEINZEL, A. Materials for fuel-cell technologies, **Nature**, v.414, p.345-352, 2001.
- [3] LIU, K.; WANG, A.; ZHANG, T. Recent Advances in Preferential Oxidation of CO Reaction over Platinum Group Metal Catalysts, **ACS Catalysis**, v.2, p.1165-1178, 2012.
- [4] LINARDI, M. Introdução à Ciência e Tecnologia de Células a Combustível. 1. Ed. São Paulo. **Artliber**, 2010.
- [5] MATTOS, L. V. Catalisadores Bimetálicos Pt-Fe/CeO₂ para a Reação de Oxidação Preferencial do CO. 2010. 86f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - **Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos**, São Carlos, 2010.
- [6] PARK, E. D.; LEE, D.; LEE, H. C. Recent progress in selective CO removal in a H₂-rich stream. **Catalysts Today**, v.139, p.280-290, 2009.
- [7] KOCEMBA, I.; RYNKOWSKI, J. M., The effect of oxygen adsorption on catalytic activity of SnO₂ in CO oxidation, **Catalysis Today**, v.169, p.192-199, 2011.
- [8] MOREAU, F.; BOND, G. C., CO oxidation activity of gold catalysts supported on various oxides and their improvement by inclusion of an iron component. **Catalysis Today**, v.114, p.362–368, 2006.
- [9] WANG, S.; HUANG, J.; et al., Preparation , characterization and catalytic behavior of SnO₂ supported Au catalysts for low-temperature CO oxidation, **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v.259, p.245-252, 2006.
- [10] WANG, S.; WANG, Y.; et al., A DRIFTS study of low-temperature CO oxidation over Au/SnO₂ catalyst prepared by co-precipitation method, **Catalysis Communications**, v.10, p.640-644, 2009.
- [11] HUANG, J.; XUE, C.; WANG, B.; et al., Gold-supported tin dioxide nanocatalysts for low temperature CO oxidation: preparation, characterization and DRIFTS study, **Reactions Kinetics, Mechanisms and Catalysis**, v.108, p.403-416, 2013.

- [12] ANTONIASSI, R. M.; NETO, A. O.; LINARDI, M.; SPINACÉ, E. V. The effect of alcetaldehyde and acetic acid in the direct etanol fuel cell performance using PtSnO₂/C electrocatalysts, **International Journal of Hydrogen Energy**, v.27, p.12069-12077, 2013.
- [13] NETO, A. O.; DIAS, R. R.; TUSI, M. M.; LINARDI, M.; SPINACÉ, E. V. Electro-oxidation of methanol and ethanol using PtRu/C, PtSn/C and PtSnRu/C electrocatalysts prepared by an alcohol-reduction process, **Journal of Power Sources**, v.166, p.87-91, 2007.
- [14] WINTER, C., Energies of change - the hydrogen solution. Berlin **Akademie Verlag**, Munich, 2000.
- [15] BASU, P., Biomass Gasification, Pyrolysis, and Torrefaction Practical Design and Theory. 2. **Ed. Oxford: Academic Press**, U.K. 2013.
- [16] AHMED, S.; KRUMPELT, M., Hydrogen from hydrocarbon fuels for fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 26, p. 291-301, 2001. BOCKRIS, J.O.M. Hydrogen economy in the future. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 24, p. 1-15, 1999.
- [17] ARKATOVA, L. A.; KASATSKY N. G.; et. al., Intermetallides as the catalysts for carbon dioxide reforming of methane, **Catalysis Today**, v. 299, p. 303-316, 2018.
- [18] GRADISHER, L.; DUTCHER, B.; FAN, M., Catalytic hydrogen production from fossil fuels via the water gas shift reaction, **Applied Energy**, v. 139, p. 335-349, 2015.
- [19] RÖNSCH, S.; SCHNEIDER, J.; et. al., Review on methanation – From fundamentals to current projects, **Fuel**, v.166, p. 276-296, 2016.
- [20] DA SILVA, F. A. Cyclic Adsorption Processes: Application to Propane / Propylene Separation. Ph.D. Dissertation, **University of Porto**, Portugal, p.432, 1999.
- [21] LIU, K.; SONG, C; SUBRAMANI, V. Hydrogen and Syngas Production and Purification Technologies, **Wiley Online Library**, xxx, v.xxx, p. 533, U.S.A., 2009
- [22] CHEN, Y.; CHEN, H.; LEE, D. Au/Co₃O₄ – TiO₂ catalysts for preferential oxidation of CO in H₂ stream, **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v.363-364, p.470-480, 2012.
- [23] SCHUBERT, M. M.; PLZAK, V.; GARCHE, J.; BEHM, J. Activity, Selectivity, and Long-Term Stability of Different Metal Oxide Supported Gold Catalysts for the Preferential CO Oxidation in H₂-Rich Gas, **Catalysis Letters**, v.76, p.143-150, 2001.

- [24] ZARBIN, A. J. G., Química de (Nano)Materiais. **Química Nova**, v.6, p.1469-1479, 2007.
- [25] FERREIRA, H. S.; RANGEL, M. C., Nanotecnologia: Aspectos Gerais e Potencial de Aplicação em Catálise. **Química Nova**, v.7, p.1860 – 1870, 2009.
- [26] RIBEIRO, N. F. P.; SOUZA, M. M. V. M., Nanocatálise: aspectos fundamentais e aplicações. **ComCiência**, p. 130, Campinas, 2011.
- [27] SOMORJAI, G. A., Introduction to Surface Chemistry and Catalysis, **Wiley-Interscience Publication**, p.643, New York, 1994.
- [28] HARUTA, M.; TSUBOTA, S.; KOBAYASHI, T.; KAGEYAMA, H.; GENET, M. J., Low-Temperature Oxidation of CO over Gold Supported on TiO₂, α -Fe₂O₃, and Co₃O₄, **Journal of Catalysis**, v.144, p.175-192, 1993.
- [29] HARUTA, M.; YAMADA, N.; KOBAYASHI, T.; IJIMA, S., Gold Catalysts Prepared by Coprecipitation for Low-Temperature Oxidation of Hydrogen and of Carbon Monoxide, **Journal of Catalysis**, v.115, p.301-309, 1989.
- [30] YU W, LEE W, YANG C, WAN B., Low-temperature preferential oxidation of CO in a hydrogen rich stream (PROX) over Au/TiO₂: Thermodynamic study and effect of gold-colloid pH adjustment time on catalytic activity, **Journal of the Chinese Institute of Chemical Engineers**, v.38, p.151-160, 2007.
- [31] HARUTA, M.; KOBAYASHI, I.; SANO, H.; YAMADA, N., Novel Gold Catalysts for the Oxidation of Carbon Monoxide at a Temperature far Below 0 °C, **Chemistry Letters**, v.16, p.405-408, 1987.
- [32] MARIÑO, F.; DESCORME, C.; DUPREZ, D., Noble metal catalysts for the preferential oxidation of carbon monoxide in the presence of hydrogen (PROX), **Applied Catalysis B: Environmental**, v.54, p.59-66, 2004.
- [33] DU, M.; SUN, D.; YANG, H.; et al, Influence of Au Particle Size on Au/TiO₂ Catalysts for CO Oxidation, **The Journal of Physical Chemistry C**, v.118, p.19150-19157, 2014.
- [34] KIPNIS, M., Gold in CO oxidation and PROX: The role of reaction exothermicity and nanometer-scale particle size, **Applied Catalysis B: Environmental**, v.152–153, p.38-45, 2014.

- [35] YANG, Y.-F.; SANGEETHA, P.; CHEN, Y.-W., Au/FeO_x-TiO₂ Catalysts for the Preferential Oxidation of CO in a H₂ Stream, **Industrial and Engineering Chemistry Resesearch**, v.48, p.10402–10407, 2009.
- [36] SANGEETHA, P.; CHEN, Y., Preferential oxidation of CO in H₂ stream on Au/CeO₂-TiO₂ catalysts, **International Journal of Hydrogen Energy**, v.34, p.7342-7347, 2009.
- [37] SANGEETHA, P.; ZHAO, B.; CHEN, Y., Au/CuO_x – TiO₂ Catalysts for Preferential Oxidation of CO in Hydrogen Stream, **Industrial and Engineering Chemistry Resesearch**, v.49, p.2096-2102, 2010.
- [38] CHEN, Y.-W.; CHEN, H.-J.; LEE, D.-S., Au/Co₃O₄-TiO₂ catalysts for preferential oxidation of CO in H₂ stream, **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v.363– 364, p.470– 480, 2012.
- [39] CHEN, Y.; LEE, D.; CHEN, H., Preferential oxidation of CO in H₂ stream on Au/ZnO-TiO₂ catalysts, **International Journal of Hydrogen Energy**, v.37, p.15140-15155, 2012.
- [40] IVANOVA, S.; PITCHON, V.; PETIT, C. CAPS, V., Support Effects in the Gold-Catalyzed Preferential Oxidation of CO, **ChemCatChem**, v.2, p.556-563, 2010.
- [41] SCHUBERT, M. M.; PLZAK, V.; GARCHE, J.; BEHM, R.J, Activity, selectivity, and long-term stability of different metal oxide supported gold catalysts for the preferential CO oxidation in H₂-rich gas, **Catalysis Letters**, v.76, p.143-150, 2001.
- [42] SCHUMACHER, B.; DENKWITZ, Y.; PLZAK, V.; KINNE, M.; BEHM, R. J., Kinetics, mechanism, and the influence of H₂ on the CO oxidation reaction on a Au/TiO₂ catalyst, **Journal of Catalysis**, v.224, p.449–462, 2004.
- [43] GALLETTI, C.; FIOROT, S.; SPECCHIA, S.; SARACCO, G.; SPECCHIA, V., 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.
- [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 J. Hydrogen Energy**, v.34, p.8912-8920, 2009.
- [45] MAEDA, Y.; AKITA, T.; KOHYAMA, M., High Activity of Gold/Tin-Dioxide Catalysts for Low-Temperature CO Oxidation: Application of a Reducible Metal Oxide to a Catalyst Support, **Catalysis Letters**, v.144, p.2086-2090, 2014.

- [46] WANG, X.; TIAN, J. S.; ZHENG, Y. H.; et. al., Tuning Al₂O₃ Surface with SnO₂ to Prepare Improved Supports for Pd for CO Oxidation, **ChemCatChem**, v.6, p.1604-1611, 2014.
- [47] LANGMUIR, I., The Mechanism of the catalytic action of platinum in the reactions $2\text{CO} + \text{O}_2 = 2\text{CO}_2$ and $2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}$, **Transactions of the Faraday Society**, v.17, p.62-654, 1922.
- [48] HINSHELWOOD, C. N., The kinetics of Chemical Change, **Clarendon Press**, Oxford, 1940.
- [49] ENGEL, T.; ERTL, G., Elementary Steps in the Catalytic Oxidation of Carbon Monoxide on Platinum Metals, **Advances in Catalysis**, v.28, p.1-78, 1979.
- [50] ELEY, D. D.; RIDEAL, E. K., Parahydrogen conversion on tungsten. **Nature**, v.146, p.401-402, 1940.
- [51] CHENG, C. C.; LUCAS, S. R. et. al., Atomic Hydrogen-drive halogen extraction from silicon(100): Eley-Rideal surface kinetics. **Journal of the American Chemical Society**, v.114, p.1249-1252, 1992.
- [52] LYKKE, K. R.; KAY, B. D., Laser Photoionization and Desorption Surface Analysis Technique-SPIE Proceedings, ed. N.S., Bellingham, v.1208, p.18, 1999.
- [53] RETTNER, C. T., Dynamics of the direct reaction of hydrogen atoms adsorbed on Cu(111) with hydrogen atoms incident from the gas phase, **Physical Review Letters**, v.69, p.383-386, 1992.
- [54] MARS, P.; VAN KREVELEN, D. W., Oxidations carried out by means of vanadium oxide catalysts. **Chemical Engineering Science**, v.3, p.41-59, 1954.
- [55] OVER, H.; KIM, Y. D.; et. al., Atomic-scale structure and catalytic reactivity of the RuO₂(110) surface. **Science**, v.287, p.1474-1476, 2000.
- [56] BAMWENDA, G.R.; TSUBOTA, S.; NAKAMURA, T.; HARUTA, M., The influence of the preparation methods on the catalytic activity of platinum and gold supported on TiO₂ for CO oxidation, **Catalysis Letters**, v.44, p.83-87, 1997.

- [57] TSUBOTA, S.; CUNNINGHAM, D.; BANDO, Y.; HARUTA, M., CO oxidation over gold supported on TiO₂, Editor(s): T. Inui, K. Fujimoto, T. Uchijima, M. Masai, ***Studies in Surface Science and Catalysis, Elsevier***, v.77, p.325-328, 1993.
- [58] DATÉ, M.; HARUTA, M., Moisture effect on CO oxidation over Au/TiO₂ catalyst. ***Journal of Catalysis***, v.201, p. 221-224, 2001.
- [59] KIPNIS, M., Gold in CO oxidation and PROX: the role of reaction exothermicity and nanometer-scale particle size. ***Apply Catalysis B Environment***, v.152–153, p.38-45, 2014.
- [60] YANG, K.; LIU, J.; SI, R.; CHEN, X.; DAI, W.; FU, X., Comparative study of Au/TiO₂ and Au/Al₂O₃ for oxidizing CO in the presence of H₂ under visible light irradiation. ***Journal of Catalysis***, v.317, p.229-239, 2014.
- [61] SAQLAIN, M. A.; HUSSAIN, 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.
- [62] POJANAVARAPHAN, C.; NAKARANUWATTANA, W. et. al., Effect of support composition and metal loading on Au/Ce_{1-x}Zr_xO₂ catalysts for the oxidative steam reforming of methanol. ***Chemical Engineering Journal***, v.240, p.99–108, 2014.
- [63] WU, P.; BAI, P.; YAN, Z.; ZHAO, G., Gold nanoparticles supported on mesoporous silica: origin of high activity and role of Au NPs in selective oxidation of cyclohexane. ***Scientific Reports***, v.6, p.18817, 2016.
- [64] OVERBURY, S., ORTIZ-SOTO, L., ZHU, H. et al., Comparison of Au Catalysts Supported on Mesoporous Titania and Silica: Investigation of Au Particle Size Effects and Metal-Support Interactions, ***Catalysis Letters***, v.95, p.99-106, 2004.
- [65] KOA, S.; PEKAROVIC, J.; FLEMING, P.D.; ARI-GUR, P., High performance nano-titania photocatalytic paper composite. Part I: Experimental design study for TiO₂ composite sheet using a natural zeolite microparticle system and its photocatalytic property. ***Materials Science and Engineering B***, v.166, p.127-131, 2010.
- [66] LANG, X.; LEOW, R.W.; ZHAO, J.; CHEN, X., Synergistic photocatalytic aerobic oxidation of sulfides and amines on TiO₂ under visible-light irradiation. ***Chemical Science***, v.6, p.1075-1082, 2015.

- [67] OHTANI, B.; PRIETO-MAHANEY, O. O.; LI, D.; ABE, R., What is Degussa (Evonik) P25? Crystalline composition analysis, reconstruction from isolated pure particles and photocatalytic activity test, ***Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry***, v.216, p. 179-182, 2010.
- [68] LIU, H.; KOZLOV, A.; et. al., Active oxygen species and reaction mechanism for low-temperature CO oxidation on an Fe₂O₃-supported Au catalyst prepared from Au(PPh₃)(NO₃) and as-precipitated iron hydroxide, ***Physical Chemistry Chemical Physics***, v.11, p. 2851, 1999.
- [69] GRASS, M. E.; ZHANG, Y.; BUTCHER, D. R. et. al., A Reactive Oxide Overlayer on Rhodium Nanoparticles during CO Oxidation and Its Size Dependence Studied by In Situ Ambient-Pressure X-ray Photoelectron Spectroscopy, ***Angewandte Chemie International Edition***, v.47, p. 8893-8896, 2008.
- [70] TURKEVICH, J.; STEVENSON, P. C.; HILIER, J., A study of the nucleation and growth processes in the synthesis of colloidal gold, ***Discussions of the Faraday Society***, v.11, p.55-75, 1951.
- [71] SPINACÉ, E.V.; NETO, A. O.; VASCONCELOS, T.R.R.; LINARDI, M., Electro-oxidation of ethanol using PtRu/C electrocatalysts prepared by alcohol-reduction process. ***Journal of Power Sources***, v.137, p.17-23, 2004.
- [72] NETO, A.O.; DIAS, R.R.; TUSI, M.M.; LINARDI M.; SPINACÉ E.V., Electro-oxidation of methanol and ethanol using PtRu/C, PtSn/C and PtSnRu/C electrocatalysts prepared by an alcohol-reduction process, ***Journal of Power Sources***, v.166, p.87-91, 2007.
- [73] LOMELLO-TAFIN, M.; CHAOU, A. et. al., Preferential oxidation of CO in H₂ over highly loaded Au/ZrO₂ catalysts obtained by direct oxidation of bulk alloy, ***Chemical Communications***, v.3, p.388-390, 2005.