

## Desempenho de catalisadores de ouro suportado em MCM-41 e Al-MCM-41 na WGSR

Performance of gold catalysts supported on MCM-41 and Al-MCM-41 in WGSR

MÁRCIO L.O. FERREIRA<sup>1,2</sup>, HADMA S. FERREIRA<sup>1</sup>, MARIA DO CARMO RANGEL<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup> GECCAT Grupo de Estudos em Cinética e Catálise, Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia. Campus Universitário de Ondina, Federação. 40 170-280, Salvador, Bahia. Brasil

\* mcarmov@ufba.br

<sup>2</sup> Universidade Estadual de Santa Cruz, Campus Soane Nazaré de Andrade, km 16 Rodovia Ilhéus-Itabuna CEP 45662-900. Ilhéus, Bahia. Brasil

### RESUMO

Partículas de ouro foram suportadas em materiais mesoporosos do tipo MCM-41 e Al-MCM-41 pelo método de deposição-precipitação (DP). Os catalisadores foram avaliados na reação de deslocamento de monóxido de carbono com vapor d'água (WGSR, *Water gas shift reaction*), visando a desenvolver catalisadores alternativos destinados à produção de hidrogênio de elevada pureza para células a combustível. As amostras foram caracterizadas por termogravimetria, análise térmica diferencial, difração de raios X, redução à temperatura programada e medida de porosidade. Os catalisadores foram avaliados na reação de WGSR, na faixa de 190 a 270 °C. As amostras contendo 5% de ouro conduziram às conversões mais elevadas. a apresentaram maior conversão nesta reação. Observou-se um aumento da conversão com a temperatura a partir de 210 °C. A conversão atingiu valores em torno de 20 % a 270 °C sobre os catalisadores que não foram submetidos ao tratamento prévio de oxidação e 25% sobre o catalisador previamente oxidado. O catalisador contendo alumínio apresentou atividade apenas em temperaturas superiores a 230 °C.

**Palavras-chave:** Al-MCM-41, MCM-41, materiais mesoporosos, ouro, WGSR.

### ABSTRACT

Gold particles were supported on MCM-41 and Al-MCM-41 mesoporous materials by the deposition-precipitation (DP) method and evaluated in the water gas shift reaction (WGSR) aiming to develop alternative catalysts for this reaction to produce high purity hydrogen for fuel cell systems. The samples were characterized by thermogravimetry, differential thermal analysis, X-ray diffraction, temperature-programmed reduction and porosity measurements and evaluated for WGSR in the range of 190-270 °C. The catalysts containing 5 % gold led to the highest conversions. It was observed an increase of conversion with temperature from 210 °C. The conversions achieved values of around 20% at 270 °C on the catalyst which were not previously oxidized and 25% for the previously oxidized catalyst. The aluminum-containing catalyst showed activity only at temperatures above 230 °C.

**Keywords:** Al-MCM-41, gold, MCM-41, mesoporous materials, WGSR.

### INTRODUÇÃO

Com a necessidade de desenvolver novas tecnologias de geração limpa e sustentável de energia, as células a combustível têm atraído grande interesse científico e tecnológico, nos últimos anos. Entretanto, a aplicação prática dessa tecnologia ainda encontra desafios a serem superados, entre os quais a elevada pureza do hidrogênio a ser alimentada nesses sistemas [1].

© Sociedad Venezolana de Catálisis. Todos los derechos reservados. Para permiso, envíe un correo electrónico a: revista.catalisis@gmail.com

Nesse contexto, a reação de deslocamento de monóxido de carbono com vapor d'água (WGSR, *Water Gas Shift Reaction*) desempenha um papel relevante e vem despertando atenção especial no desenvolvimento de células a combustível [2]. Através dessa reação, o hidrogênio produzido na reação de reforma a vapor (interna ou externamente à célula) pode ser purificado, pela remoção do monóxido de carbono produzido na reação. Mesmo em níveis de 1%, esse composto causa o envenenamento dos catalisadores anódicos de platina, sob as condições de operação normal das células. Dessa forma, tem havido um considerável esforço para desenvolver catalisadores destinados à reação de deslocamento com vapor d'água, de modo a reduzir os níveis de monóxido de carbono a valores inferiores a 10 ppm, que são aceitáveis pelos catalisadores baseados em platina [3]. Entre os diversos metais estudados com essa finalidade, os catalisadores baseados em ouro constituem uma alternativa promissora, apresentando elevadas conversões nas condições da célula a combustível [4]. Entretanto, um importante aspecto a ser considerado no emprego desses catalisadores é a dependência da atividade com o tamanho das partículas de ouro, que devem ser inferiores a 10 nm [5]. Por essa razão, tem havido um considerável esforço para obter essas partículas em um estado altamente dispersos [6].

Os materiais mesoporosos fornecem um meio de examinar o efeito do tamanho de partícula de ouro sobre a estabilidade e atividade catalítica dessas partículas. O isolamento dessas partículas nos poros e as restrições de espaço dos poros devem conduzir a um limite de tamanho. Além disso, o tamanho comparável dos mesoporos e das nanopartículas permite o aumento do contato entre as nanopartículas e o suporte [7]. Além do tamanho de partículas de ouro, outro fator a ser investigado é a presença das espécies ativas, tais como ouro metálico e catiônico como  $Au^{+1}$  e  $Au^{+3}$ . Estudos anteriores [8] mostraram a necessidade de coexistência dessas espécies para promover a conversão de monóxido a dióxido de carbono.

Considerando esses aspectos, neste trabalho foi estudado o desenvolvimento de catalisadores de ouro suportado em MCM-41 e Al-MCM-41, visando à sua aplicação na reação de WGSR para a produção de hidrogênio de elevada pureza.

## EXPERIMENTAL

**Preparação dos catalisadores.** A amostra MCM-41 foi preparada utilizando uma metodologia baseada naquela descrita por Lensveld e col. [9]. Neste caso, 10 g de sílica Aerosil 200 foram dissolvidos em 83 mL de água e misturadas com 15,7 mL hidróxido de tetrametilamônio (TMAOH) 25% e 10,5g de brometo de cetiltrimetilamônio (CTMABr), dissolvido em água deionizada, mantendo o pH em cerca de 9. O sistema foi mantido sob agitação por 2 h em temperatura ambiente (25 °C), resultando na formação de um gel de cor branca. Em seguida, o gel foi transferido para uma autoclave, onde foi submetido a tratamento hidrotérmico por 22 h, a 140 °C.

Após resfriamento, o gel foi lavado com água deionizada e seco por 16 h, a 90°C. A razão molar estabelecida foi 1,0  $SiO_2$ :0,175 CTMABr:0,263 TMAOH:27,4  $H_2O$ . A Amostra Al-MCM-41 foi preparada utilizando a mesma metodologia, mas adicionandose 1,2 g do sal precursor de alumínio (nitrato de alumínio nonahidratado) simultaneamente com a massa de sílica, mantendo-se as condições de reação e temperatura, usadas na preparação da MCM-41. A razão Si/Al estabelecida foi de 7.

Os catalisadores contendo 5% de ouro em MCM-41 (Amostra M5) e em Al-MCM-41 (Amostra AM5) foram preparados através do método de deposição-precipitação, empregando-se ácido tetracloroaurico III (HAuCl<sub>4</sub>) hidratado. Neste caso, 3g do suporte foram adicionados a 150 mL da solução de ácido tetracloroaurico III (0,006 mol.L<sup>-1</sup>). O sistema foi mantido sob agitação a 50 °C, por 1 h. Após resfriamento, o material foi lavado com água desmineralizada, seco a 90 °C, por 1 h e calcinado em atmosfera estática a 300 °C, por 16 h.

**Caracterização dos catalisadores.** As amostras foram caracterizadas por termogravimetria (TG), análise térmica diferencial (DTA), difração de raios X (DRX), redução termoprogramada (TPR), medidas de porosidade e espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier do monóxido de carbono adsorvido pelos catalisadores.

As curvas de termogravimetria e de análise térmica diferencial das amostras foram obtidas em um equipamento Mettler-Toledo modelo TG/DTA 50. Nos ensaios, utilizou-se uma massa de amostra de aproximadamente 0,005 g e atmosfera dinâmica de ar (50 mL.min<sup>-1</sup>), empregando-se uma taxa de aquecimento 10 °C min<sup>-1</sup> e aquecendo-se o sistema desde 25 até 1000 °C. Os difratogramas de raios X dos sólidos foram obtidos em um equipamento Shimadzu, modelo XDR-600, no intervalo de 20 entre 0° e 40° com velocidade de varredura de 2°/min e usando radiação de CuK $\alpha$  ( $\lambda=1,54051\text{\AA}$ ), gerada a 40 kV e 30 mA.

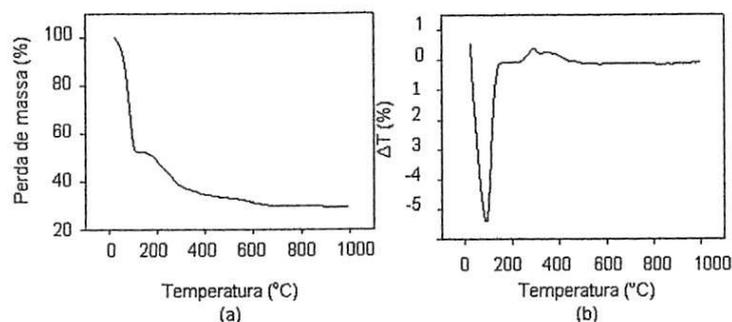
Os experimentos de redução à temperatura programada foram realizados em um equipamento Micromeritics, modelo TPD/TPR 2900, com detector de condutividade térmica. Nesses experimentos, foi utilizada cerca de 0,250 g da amostra, previamente aquecida (10°C min<sup>-1</sup>) sob fluxo de nitrogênio até 160 °C, permanecendo nesta temperatura por 30 min. Após o pré-tratamento, a amostra foi resfriada até à temperatura ambiente e submetida a um aquecimento programado (10 °C. min<sup>-1</sup>) até 1000 °C, sob fluxo de uma mistura de 15% H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> (50 mL.min<sup>-1</sup>). Uma parte das Amostras M5 e AM5 foi submetida a uma oxidação prévia, gerando as Amostras M5O e AM5O. Neste caso, os sólidos foram submetidos a um aquecimento programado (10 °C min<sup>-1</sup>) até 500 °C, sob fluxo de uma mistura de 10% O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> (50 mL min<sup>-1</sup>).

As propriedades texturais dos sólidos (porosidade, volume, distribuição de poros e área superficial específica) foram determinadas através de isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio, utilizando um equipamento Micromeritics modelo ASAP 2020 e acondicionando-se o catalisador em uma cela de quartzo. Antes das medidas, a amostra foi aquecida a 120 °C, por 3 h, evacuada até 10  $\mu$ m Hg, por 30 min e novamente aquecida a 10 °C.min<sup>-1</sup> até 200 °C, permanecendo nesta temperatura por 1 h. Em seguida, iniciou-se a análise, que consistiu na evacuação até não haver considerável liberação de compostos voláteis, medida do volume morto usando hélio 99,999% e coleta dos pontos com nitrogênio 99,999%.

**Avaliação dos catalisadores.** A atividade dos catalisadores foi avaliada na reação de deslocamento de monóxido de carbono com vapor d'água (WGSR, *water gas shift reaction*), em reator microcatalítico, usando uma razão vapor/gás de processo igual a 0,4. Como gás de processo, usou-se uma mistura gasosa contendo 11% CO, 7% CO<sub>2</sub> e 26% H<sub>2</sub> em He balanço (v/v). Empregou-se uma vazão total da mistura gasosa de 50 mL min<sup>-1</sup> e 0,15 g do catalisador. A temperatura de reação foi variada na faixa 190 a 270 °C. Os produtos da reação foram analisados em linha, em um cromatógrafo a gás modelo CG35, equipado com detector de condutividade térmica e com duas colunas empacotadas (Porapak Q e uma peneira molecular 5A).

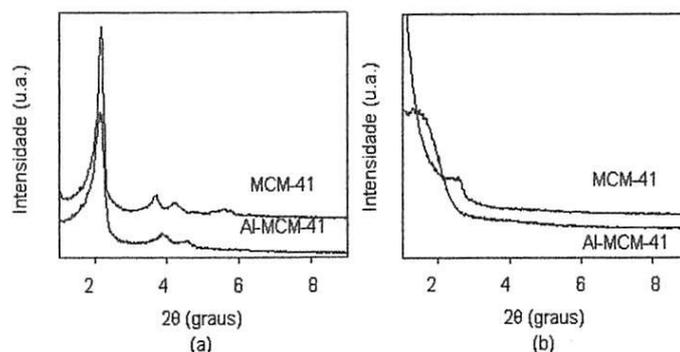
## RESULTADOS E DISCUSSÃO

A remoção dos compostos voláteis das amostras de MCM-41 foi acompanhada pelas curvas de análise térmica diferencial e de termogravimetria, ilustradas na Figura 1. As curvas de DTA mostraram um pico endotérmico próximo a 200°C, relacionado à saída de materiais voláteis adsorvidos no sólido, que foi confirmada pelos experimentos de TG que apresentaram uma perda de massa nesta faixa de temperatura [10]. Os termogramas de DTA também mostraram um pico exotérmico em cerca de 300°C, devido à saída do agente direcionador de estrutura. Não foi observado nenhum evento térmico em temperaturas superiores a 500 °C, indicando que as amostras são termicamente estáveis a partir dessa temperatura.



**Figura 1.** Curvas de (a) termogravimetria e (b) análise térmica diferencial da Amostra MCM-41.

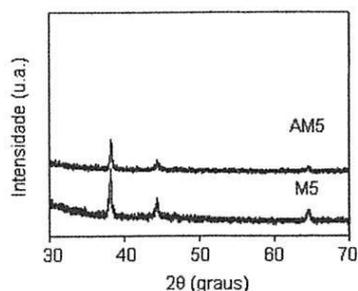
Os difratogramas de raios X em baixo ângulo das amostras obtidas, mostrados na Figura 2 (a), confirmaram a estrutura hexagonal típica da MCM-41, pelos picos em  $2\theta$  igual a 2,2; 3,6 e 4,2 atribuídos aos planos (100), (110) e (200). A incorporação do ouro provocou um desordenamento na estrutura típica da MCM-41, como pode ser observado na Figura 2 (b), não sendo identificados os picos característicos da estrutura hexagonal da MCM-41 e Al-MCM-41. A Figura 3 ilustra os difratogramas de raios X em alto ângulo, em que podem ser observados picos característicos de partículas de ouro em  $2\theta$  igual a 38,2; 44,8 e 64,8 característicos das linhas de difração do ouro (111),(200) e (220) [13].



**Figura 2.** Difratogramas de raios X das amostras de MCM-41 e Al-MCM-41 (a) antes da deposição do ouro; (b) após a deposição do ouro.

Os resultados de análise textural das amostras são mostrados na Tabela 1. A amostra de MCM-41 apresentou um valor de área superficial específica típica dos materiais mesoporosos. A introdução do alumínio levou a uma considerável diminuição desse

parâmetro, assim como do volume de poros, em concordância com trabalhos anteriores [12]. A adição de ouro conduziu a uma redução ainda mais acentuada da área superficial específica da MCM-41 e da Al-MCM-41; este fato pode ser atribuído ao desordenamento dos canais característicos dos materiais mesoporosos, como foi verificado por difração de raios X (Figura 2 (b)).

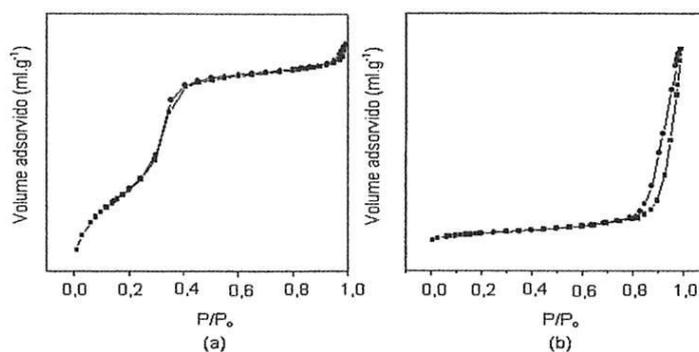


**Figura 3.** Difratogramas de raios X em alto ângulo das amostras M5 e AM5.

**Tabela 1.** Área superficial específica ( $S_g$ ) e volume de poros das amostras obtidas.

Amostra	$S_g$ ( $m^2 \cdot g^{-1}$ )	Volume de poros ( $cm^3 \cdot g^{-1}$ )
MCM-41	1207	1,07
M5	14	0,03
Al-MCM-41	588	0,74
AM5	63	0,36

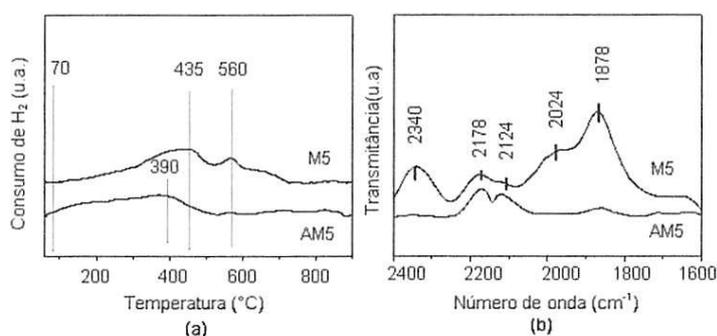
Os suportes apresentaram isotermas do tipo IV, como ilustrado na Figura 4 (a), típicas de materiais mesoporosos como a MCM-41 e Al-MCM-41. A curva apresentou uma inflexão acentuada e uma malha larga de histerese do tipo H1, indicando uma distribuição uniforme de poros [13]. Observou-se, também, uma inflexão em torno de  $0,8 < P/P_o < 1,0$  devido à condensação capilar no preenchimento dos mesoporos [9]. Após a introdução de ouro, os sólidos apresentaram uma estrutura típica de materiais macroporosos, como mostra a Figura 4 (b).



**Figura 4.** Isotherma de adsorção e dessorção de nitrogênio da amostra de MCM-41 (a) e da amostra de MCM-41 contendo ouro (b).

Os perfis de redução das amostras são apresentados na Figura 5 (a). Em ambos os casos, observa-se a presença de um evento que se inicia em torno de 70 °C. Estes resultados estão em concordância com trabalhos anteriores [14, 15], em que esse evento foi associado à redução de oxigênio adsorvido na superfície de ouro no estado metálico. Isto indica que, pelo menos, uma parte das partículas de ouro está na forma metálica. Os perfis de redução mostram, ainda, que a incorporação de alumínio na estrutura da MCM-41 conduziu a um deslocamento do pico máximo de redução, na Amostra AM5, para temperaturas mais baixas (390 °C); este evento pode ser atribuído à presença de espécies de ouro em baixa interação com o suporte, favorecendo a redução das espécies a ouro metálico. O perfil de redução da Amostra M5 apresenta um pico largo, centrado em 435 °C e um pico menos intenso em 560 °C, indicando a redução de diferentes espécies de ouro. Estes resultados estão em concordância com trabalhos anteriores [16], podendo estes eventos serem atribuídos à redução das espécies de ouro  $\text{Au}^{+3}$  e  $\text{Au}^{+1}$ . No caso da Amostra AM5, o primeiro pico aparece deslocado para temperaturas mais baixas, indicando que a presença do alumínio facilita a redução das espécies  $\text{Au}^{3+}$ .

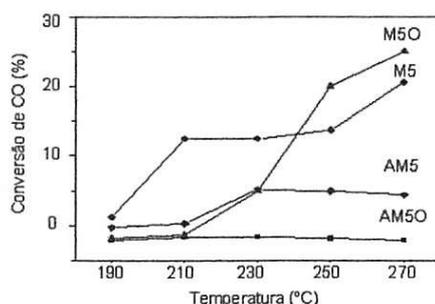
Os espectros na região do infravermelho, apresentados na Figura 5 (b), mostraram bandas que podem ser atribuídas ao dióxido de carbono fisissorvido ( $2340\text{ cm}^{-1}$ ), à quimissorção de monóxido de carbono nas espécies de ouro catiônico,  $\text{Au}^{+1}$  ( $2178\text{ cm}^{-1}$ ) e ao monóxido de carbono adsorvido no ouro metálico ( $2124\text{ cm}^{-1}$ ). É observado, ainda, um ombro associado à ligação da carbonila, coordenada em ponte a partículas de ouro ( $\text{Au-CO-Au}$ ), em  $2024\text{ cm}^{-1}$  e um pico em torno de  $1878\text{ cm}^{-1}$  relacionado ao dióxido de carbono encapsulado. Esses resultados estão em concordância com trabalhos anteriores, referentes ao ouro suportado em materiais mesoporosos [19, 20]. Entretanto, essas duas últimas bandas não foram observadas após a incorporação de alumínio.



**Figura 5.** Perfil de redução com programação de temperatura das amostras de M5 e AM5 (a); espectro de FTIR com quimissorção de CO da amostra M5 e AM5 após a oxidação (b).

A Figura 6 mostra as curvas de conversão do monóxido de carbono em função da temperatura. Observa-se que as Amostras M5 e AM5 apresentaram atividade na reação de WGSR. Em toda a faixa de temperatura estudada, a Amostra M5 apresentou atividade mais elevada que a Amostra AM5. Esta última foi inativa até 210 °C, apresentando atividade a partir de 230 °C, que permaneceu constante no decorrer do processo, mostrando uma taxa de conversão de 5% em 270 °C. Por outro lado, a Amostra M5 conduziu à conversão do monóxido de carbono a partir de 190 °C e a conversão aumentou com a temperatura atingindo valores próximos a 20% em 270 °C. A conversão mais elevada do monóxido a dióxido de carbono obtido sobre a Amostra M5, motivando um estudo mais detalhado sobre a influência

da natureza das espécies de ouro na conversão do monóxido de carbono com vapor d'água. É conhecido [13, 15] que os sítios ativos dos catalisadores de ouro, ativos na reação de WGSR, são constituídos por uma combinação de espécies  $\text{Au}^{+1}$  e  $\text{Au}^{+3}$  [13] e que elas só apresentam atividade catalítica quando os tamanhos das partículas metálicas são inferiores a 5 nm [15]. O processo de oxidação prévia foi empregado com o propósito de garantir a presença simultânea das espécies catiônicas de ouro. Confirmando esta condição, a amostra isenta de alumínio que foi submetida a tratamento prévio de oxidação (M5O) conduziu a conversões mais elevadas, quando comparada com o catalisador que não sofreu oxidação prévia, conduzindo a conversões de 25% em 270°C. Por outro lado, a Amostra AM5O apresentou atividade na reação reversa de deslocamento de monóxido de carbono com vapor d'água.



**Figura 6.** Conversão em função da temperatura, obtida com catalisadores na reação de deslocamento de vapor d'água das amostras M5O, M5, AM5 e AM5O.

Dessa forma, pode-se inferir que, nas Amostras M5, M5O e AM5, foram formadas partículas de tamanhos nanométricos contendo espécies catiônicas e metálicas de ouro; essa conclusão está em concordância com os dados obtidos nos experimentos de FTIR. Entretanto, a presença de alumínio causou diminuição na atividade dos catalisadores, sugerindo que a interação alumínio-ouro favorece a estabilização das espécies  $\text{Au}^0$ , em relação às espécies  $\text{Au}^{+1}$ , em concordância com os perfis de TPR [20].

## CONCLUSÕES

A deposição de ouro em materiais mesoporos do tipo MCM-41 e Al-MCM-41, através do método de deposição-precipitação, provoca uma redução na área superficial específica dos suportes, o que pode ser atribuído ao desordenamento dos canais característicos desses materiais. Estes catalisadores apresentaram atividade na reação de WGSR. Quando suportado em Al-MCM-41, a atividade do ouro diminui acentuadamente e o catalisador só é ativo a partir de 230 °C, levando a conversões em torno de 5%; este comportamento foi atribuído à forte interação do ouro com o alumínio, favorecendo a formação de espécies metálicas de ouro. Entretanto, após a oxidação do catalisador, ele apresentou atividade na reação reversa de deslocamento de monóxido de carbono com vapor d'água. O catalisador de ouro suportado em MCM-41 conduziu a conversões em torno de 5% em 210 °C e 20% em 270 °C. Por outro lado, quando submetida ao pré-tratamento, a Amostra M5O levou a valores mais elevados de conversão, a partir de 250 °C. Este sistema é promissor para a reação de deslocamento de monóxido de carbono com vapor d'água, quando comparado ao valor industrial (0,6), na faixa

de 190 a 270 °C, podendo ser empregado em condições mais severas de operação (razão vapor d'água/gás de processo igual a 0,4),

### AGRADECIMIENTOS

MLOF agradece a CAPES pela bolsa concedida. Os autores agradecem a FINEP e a o CNPq pelo suporte financeiro.

### REFERENCIAS

1. E.R. Gonzalez. *Quím. Nova* 23 (2000) 262.
2. G. Grubert, S. Kolf, M. Baerns, I. Vauthey, D. Farrusseng, A.C. van Veen, C. Mirodatos, E.R. Stobe, P.D. Cobden. *App. Cat. A: Gen.* 17 (2006) 306.
3. H. Wendt, M. Linardi, E.M. Aricó. *Quím. Nova* 25 (2002) 470.
4. H. Sakura, T. Akita, S. Tsubota, M. Kiuchi, M. Arata. *App. Cat. A: Gen.* 291 (2005) 179.
5. V. Idakiev, T. Tabakova, A. Naydenov, Z.-Y. Yuan, B.-L. Su. *App. Cat. B: Env.* 63 (2006) 178.
6. D. Andreescu, T.K. Sau, D.V. Goia. *J. Coll. Interf. Sci.* 298 (2006) 742.
7. J.H. Liu, Y.S. Chi, H.P. Lin, C.Y. Mou, B.Z. Wan. *Cat. Today.* 93 (2004) 141.
8. T. Venkov, H. Klimev, M.A. Centeno, J.A. Odriozola, K. Hadjiivanov. *Cat. Comm.* 7 (2006) 308.
9. D.J. Lenveld, J.G. Mesu, A.J. van Dillen, K.P.D Jong. *Microp. Mesop. Mat.* 44 (2001) 401.
10. A.C. Oliveira, M.C. Rangel, J.L.G. Fierro, P. Reyes, M. Oportus. *Quím. Nova.* 28 (2005) 37.
11. I. Sobczak, A. Kusior, J. Grams, M. Ziolk. *J. Cat.* 245 (2007) 259.
12. Zhao, C. Nie, Y. Zhou, S. Xia, L. Huang, Q. Li. *Cat. Today.* 68 (2001) 11.
13. Y.S. Chi, H.P. Lin, C.Y. Mou. *App. Cat. A: Gen.* 284 (2005) 199.
14. Q. Fu, S. Kudriavtseva, H. Saltsburg, M.F. Stephanopoulos. *Chem. Eng. J.* 41(2003) 53.
15. W. Deng, J. De Jesus, H. Saltsburg, M.F. Stephanopoulos. *App. Cat. A: Gen.* 291 (2005) 126.
16. D. Andreeva, I. Ivanov, L. Ilieva, M.V. Abrashev. *App. Cat. A: Gen.* 302 (2006) 127.
17. C.H. Kim, L.T. Thompson. *J. Cat.* 230 (2005) 66.
18. D. Horváth, L. Toth, L. Guzzi. *Cat. Lett.* 67 (2000) 117.
19. D.B. Akolekar, S.K. Bhargava. *J. Mol. Cat. A: Chem.* 236 (2005) 77.
20. E. Giamello, D. Murphy, G. Magnacca, C. Morterra, Y. Shioya, T. Nomura, M. Anpo. *J. Cat.* 136 (1992) 510.