

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

Preparação de catalisadores Pt/CeO2 via método de redução por álcool para a oxidação preferencial de monóxido de carbono em misturas ricas em hidrogênio (PROX-CO)

CARLA MOREIRA SANTOS QUEIROZ

Tese apresentada como parte dos requisitos para obtenção do Grau de Doutor em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear - Materiais

Orientador: Prof. Dr. Estevam Vitorio Spinacé

São Paulo 2020

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

Preparação de catalisadores Pt/CeO2 via método de redução por álcool para a oxidação preferencial de monóxido de carbono em misturas ricas em hidrogênio (PROX-CO)

Versão Corrigida

Versão Original disponível no IPEN

CARLA MOREIRA SANTOS QUEIROZ

Tese apresentada como parte dos requisitos para obtenção do Grau de Doutor em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear - Materiais

Orientador: Prof. Dr. Estevam Vitorio Spinacé

São Paulo 2020 Fonte de Financiamento: FAPESP/Shell Proc. n° 2014/50279-4 (RCGI), 2017/11937-4 (CINE); FAPESP Proc. n° 2014/09087-4, 2017/15469-5 e 2018/04802-8, CNPq Proc. n° 304869/2016-3

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

Como citar:

QUEIROZ, C. M. S. . Preparação de catalisadores Pt/CeO_2 via método de redução por álcool para a oxidação preferencial de monóxido de carbono em misturas ricas em hidrogênio (PROX-CO). 2020. 213 p. Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-CNEN/SP, São Paulo. Disponível em: (data de consulta no formato: dd/mm/aaaa)

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

```
Queiroz, Carla Moreira Santos
Preparação de catalisadores Pt/CeO2 via método de redução
por álcool para a oxidação preferencial de monóxido de
carbono em misturas ricas em hidrogênio (PROX-CO) / Carla
Moreira Santos Queiroz; orientador Estevam Vitorio Spinacé.
-- São Paulo, 2020.
213 p.
Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Tecnologia
Nuclear (Materiais) -- Instituto de Pesquisas Energéticas e
Nucleares, São Paulo, 2020.
1. Método de redução por álcool. 2. Catalisador de
platina. 3. Hidrogênio. 4. Reação de oxidação preferencial de
CO. 5. PROX-CO. I. Spinacé, Estevam Vitorio, orient. II.
Título.
```

QUEIROZ, C. M. S. Preparação de catalisadores Pt/CeO₂ via método de redução por álcool para a oxidação preferencial de monóxido de carbono em misturas ricas em hidrogênio (PROX-CO). Tese apresentada como parte dos requisitos para obtenção do Grau de Doutora em Ciências, na Área de Tecnologia Nuclear – Materiais

Aprovado em : 26/11/2020

Banca Examinadora

Prof. Dr. Estevam Vitorio Spinacé – Presidente da Banca Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN)

Profa. Dra. Liane Marcia Rossi Universidade de São Paulo (USP)

Prof. Dr. José Mansur Assaf Universidade Federal de São Carlos (UFSCar)

Prof. Dr. João Guilherme Rocha Poço Centro Universitário FEI (FEI)

Banca de Suplência

Profa. Dra. Larissa Otubo Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN)

Prof. Dr. Vanderlei Sérgio Bergamaschi Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN)

Profa. Dra. Rita Maria de Brito Alves Universidade de São Paulo (USP)

Prof. Dr. Raphael Soeiro Suppino Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP)

Prof. Dr. Dalmo Mandelli Universidade Federal do ABC (UFABC) 26/11/2020

Ate de Defesa



Universidade de São Paulo

ATA DE DEFESA

Aluno: 85134 - 5859716 - 2 / Página 1 de 1

Janus

Ata de defesa de Tese do(a) Senhor(a) Carla Moreira Santos Queiroz no Programa: Tecnología Nuclear, do(a) Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares da Universidade de São Paulo.

Aos 26 días do mês de novembro de 2020, no(a) GOOGLE MEET realizou-se a Defesa da Tese do(a) Senhor(a) Carla Moreira Santos Queiroz, apresentada para a obtenção do título de Doutora intitulada:

"Preparação de catalisadores Pt/CeO2 via método de redução por álcool para a oxidação preferencial de monóxido de carbono em misturas ricas em hidrogênio (PROX-CO)*

Após declarada aberta a sessão, o(a) Sr(a) Presidente passa a palavra ao candidato para exposição e a seguir aos examinadores para as devidas arguições que se desenvolvem nos termos regimentais. Em seguida, a Comissão Juigadora proclama o resultado:

Nome dos Participantes da Banca	Função	Sigla da CPG	Resultado
Estevam Vitorio Spinacé	Presidente	IPEN(IPEN)	Não Votante
Ioão Guilherme Rocha Poço	Titular	FEI - Externo	Aprovado
losé Mansur Assaf	Titular	UFSCar - Externo	Aprovado
Llane Marcia Rossi	Titular	IQ - USP	Aprovado

Resultado Final: Aprovado

Eu, ______, lavrel a presente ata , que assino juntamente com os(as) Senhores(as) examinadores. São Paulo, aos 26 dias do mês de novembro de 2020.

gh- gh- gh-

Gen- 1-

p/ José Mansur Assaf

lep-c/p p/ Liane Marcia Rossi

430

Estevam Vitorio Spinacé Presidente da Comissão Julgadora

A defesa foi homologada pela Comissão de Pós-Graduação em ____/_____e, portanto, o(a) aluno(a) faz jus ao títuio de Doutora em Clências obtido no Programa Tecnologia Nuclear - Área de concentração: Tecnologia Nuclear - Materiais.

Presidente da Comissão de Pós-Graduação

https://uspdigital.usp.bt/janus/alunoGenal/defesa/relatorioDefesaImpressao.js/

Dedicatória

Eu dedico este trabalho para todos aqueles que me apoiaram, me ajudaram, me fizeram chegar até aqui.

Em especial a minha filha Sofia, ao meu esposo Tadeu, aos meus pais João Regis e Nilda, aos meus irmãos Vanessa, Katiane e Gouthier e a Elisete e tia Flor.

Obrigada Família!

Agradecimentos

Ao meu Deus, por tudo que tem feito em minha vida...

Obrigada de coração a todos aqueles que de alguma forma contribuíram por esta conquista e em especial:

Ao meu orientador **Prof. Dr. Estevam Vitorio Spinacé**, que depositou em mim sua confiança, acreditando que eu era capaz de concluir esta tese em meio a tantos compromissos de trabalho. Sua sabedoria, conhecimentos e suas críticas sempre construtivas me ajudaram na construção do saber e na qualidade deste trabalho.

Ao Dr. Jorge Moreira Vaz um colaborador na arte de fazer ciência

Ao **IPEN** (Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares), em especial ao **CCCH** (Centro de Células a Combustível e Hidrogênio) pelas instalações e toda infraestrutura disponibilizada e ao **CCTM** (Centro de Ciências e Tecnologia de Materiais) pelas análises de microscopia.

À FAPESP/Shell Proc. n° 2014/50279-4 (RCGI) e 2017/11937-4 (CINE); FAPESP Proc. n° 2014/09087-4, 2017/15469-5 e 2018/04802-8. Ao CNPq Proc. n° 304869/2016-3 pelo suporte financeiro nas análises e experimentos executados.

À **Clariant** pela disponibilidade de materiais e realização das análises e em especial à **Valéria Vicentini**, com suas palavras incentivadoras e pela confiança em meu trabalho.

Aos **amigos** do **LabH2** que sempre me receberam com muito carinho. Aqui não poderia deixar de agradecer imensamente ao **Arthur Pignataro Machado** pela imprescindível ajuda, sem a qual, com toda certeza, dificultaria muito a conclusão deste trabalho. À **Ana Paiva**, sempre muito carinhosa, a **Catarine Alencar** e os demais **Colegas** do laboratório.

Minha sincera gratidão!

Como sou pouco e sei pouco, faço o pouco que me cabe me dando por inteiro ARIANO SUASSUNA, João Pessoa, Brasil

RESUMO

QUEIROZ, Carla M. S. Estudo da preparação de catalisadores Pt/CeO_2 via método de redução por álcool para a oxidação preferencial de monóxido de carbono em misturas ricas em hidrogênio (*PROX-CO*). 2020. 213 p. Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear de Materiais) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN-CNEM/SP. São Paulo.

O interesse pela produção e purificação do hidrogênio tem aumentado nas últimas décadas, particularmente porque este importante insumo pode ser utilizado para geração de energia limpa e sustentável, via tecnologia de células a combustível. No entanto, para o emprego nesses dispositivos de conversão de energia, é imprescindível que o hidrogênio utilizado seja de altíssima pureza. Dentre os contaminantes presentes no gás hidrogênio, destaca-se o monóxido de carbono, que envenena os eletrodos do sistema de célula a combustível, levando a desativação e consequente perda de sua eficiência. Para purificação do hidrogênio, um dos processos mais promissores refere-se à oxidação preferencial do monóxido de carbono catalisada (PROX-CO), pois promove a remoção de CO para níveis menores que 100 ppm. Nesse contexto, este trabalho teve como objetivo estudar o desempenho de catalisadores de Pt/CeO₂, Pt-Fe/CeO₂, Pt-Sn/CeO₂ e Pt-Ru/CeO₂ destinados à reação de PROX-CO, preparados através do método de redução por álcool, que consiste na preparação de dispersões coloidais de nanopartículas, numa única etapa de síntese, apresentando tamanho e distribuição bem uniformes. Este é um método bastante promissor, amplamente utilizado para preparação de eletrocatalisadores para aplicações em célula a combustível, mas que ainda não está relatado na literatura como método de síntese de catalisadores destinados à reação de PROX-CO. Os catalisadores estudados foram caracterizados através de técnicas de espectrometria dispersiva de raios X, difração de raios X, microscopia eletrônica de transmissão e redução com hidrogênio à temperatura programada. Os desempenhos catalíticos foram avaliados na reação PROX-CO, conduzidos em pressão atmosférica e temperaturas variando desde ambiente até 150 °C. Os resultados revelam que os catalisadores de Pt-Fe/CeO2 apresentam-se como os mais promissores para purificação de correntes ricas em hidrogênio via reação de PROX-CO.

Palavras chave: método de redução por álcool, catalisador de platina, hidrogênio, reação de oxidação preferencial de CO, PROX-CO.

ABSTRACT

QUEIROZ, Carla M. S. Study of the preparation of Pt/ CeO₂ catalysts via alcoholreduction method for the preferential oxidation of carbon monoxide reaction under hydrogen-rich stream (CO-PROX). 2020. 213 p. Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear de Materiais) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN-CNEM/SP. São Paulo.

Nowadays, the interest in the production and purification of hydrogen has increased, not only because of its wide use in practically all industrial sectors, but mainly because it is essential raw material employed to generate clean and sustainable energy by fuel cell technology. However, the hydrogen for fuel cell devices must be of highest purity. Among the contaminants present in hydrogen stream, carbon monoxide is the critical one, since it is a poison for electrodes of the fuel cell system, leading to its deactivation and consequent loss of efficiency. A promise process that has been considered to decrease the CO to acceptable levels (< 100 ppm) is the preferential oxidation of carbon monoxide reaction (CO-PROX), which involves the catalytic conversion of CO to CO₂. Thus, this work aimed to study the catalytic performance of Pt/CeO₂, Pt-Fe/CeO₂, Pt-Sn/CeO₂ e Pt-Ru/CeO₂ catalysts for CO-PROX reaction, which were prepared using the alcohol-reduction method, which consists to prepare nanoparticles colloidal dispersions, in a single step, producing uniform particle size and distribution. This is a very promising method, widely used for the preparation of electrocatalysts for fuel cell applications, but it is not yet reported in the literature as a synthesis methodology for CO-PROX catalysts. The prepared catalysts were characterized by dispersive X-ray spectrometry, X-ray diffraction, transmission electron microscopy and temperature-programmed reduction of hydrogen. The catalytic performance experiments for CO-PROX reaction were carried out under atmospheric pressure and at the temperature range from room to 150 °C. The results revealed Pt-Fe/CeO₂ catalysts as the most promising to effectively produce highest purity hydrogen via CO-PROX reaction.

Keywords: alcohol-reduction process, platinum catalysts, hydrogen, carbon monoxide preferential oxidation reaction, CO-PROX.

LISTA DE TABELAS

Página

Tabela 1 –	Principais tipos de células a combustível
Tabela 2 –	Materiais empregados na síntese dos catalisadores54
Tabela 3 –	Composição química dos catalisadores Pt/CeO ₂ 74
Tabela 4 –	Desempenho catalítico na reação de PROX-CO apresentado na literatura para catalisadores monometálicos de Pt/CeO ₂
Tabela 5 –	Composição química dos catalisadores Pt-Fe/CeO2101
Tabela 6 –	Teor de carbono nos catalisadores de Pt-Fe/CeO ₂ 101
Tabela 7 –	Comparação da atividade catalítica na reação PROX-CO nas temperaturas de 20 °C e 50 °C em $\lambda = 1$ para os catalisadores de Pt-Fe/CeO ₂ e monometálicos Pt/CeO ₂
Tabela 8 –	Composição química dos catalisadores Pt-Sn/CeO ₂ 133
Tabela 9 –	Composição química dos catalisadores Pt-Ru/CeO ₂ 166

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 –

Figura 2 –

Figura 3 –

Mecanismo sugerido por Haruta e colaboradores para a reação de PROX-CO
Mecanismo competitivo de Langmuir-Hinshelwood na reação de PROX-CO para catalisadores de PMG não promovidos
Mecanismo para a reação de PROX-CO para catalisadores PGM promovidos (a) não-competitivo de Langmuir-Hinshelwood e (b) Mars-van Krevelen39
Ilustração conceitual da atividade catalítica em função da temperatura de

- Figura 4 Ilustração conceitual da atividade catalítica em função da temperatura de operação para diferentes tipos de catalisadores na reação de PROX-CO43
- Figura 5 Foto da unidade de testes catalíticos para a reação de PROX-CO......64
- Figura 6 Fluxograma de síntese dos catalisadores de Pt/CeO₂ preparados pelo MRA.71

Página

- Figura 15 Atividade dos catalisadores Pt1/CeO₂ (sem redução) e Pt1/CeO₂ reduzido (redução *in situ*) aplicados na reação de PROX-CO em $\lambda = 1$: (a) conversão de CO (X_{CO}), (b) conversão de O₂ (X_{O2}) e (c) seletividade em CO₂ (S_{CO2})....89
- Figura 16 Mecanismo para reação de PROX-CO, mostrado esquematicamente para os catalisadores em (a) Pt/M, (b) Fe/M e (c) Pt-Fe / M.94
- Figura 17 Fluxograma de síntese dos catalisadores Pt-Fe/CeO₂ preparados pelo MRA 99
- Figura 19 Imagens de microscopia eletrônica de transmissão para o catalisador Pt0.9-Fe0.1/CeO₂.....104
- Figura 21 Imagens de microscopia eletrônica de transmissão para o catalisador Pt0.5-Fe0.5/CeO₂......105
- Figura 22 Imagens de microscopia eletrônica de transmissão para o catalisador usado Pt0.75-Fe0.25/CeO₂ após reação de PROX-CO e teste de estabilidade105

- Figura 26 Estabilidade catalítica na reação de PROX-CO nas temperaturas de 20 °C e 50 °C para os catalisadores de Pt-Fe/CeO₂: (a) conversão de CO (X_{CO}), (b) conversão de O₂ (X_{O2}) e (c) seletividade em CO₂ (S_{CO2})......118

- Figura 32 Microscopia eletrônica de transmissão para o catalisador Pt0.9-Sn0.1/CeO₂ e seu respectivo histograma: (a) Imagem e (b) Histograma......138

- Figura 35 Perfis de TPR-H₂ para os catalisadores de Pt-Sn/CeO₂ em comparação com suporte CeO₂ e com o sólido Sn5/CeO₂: (a) CeO₂, (b) Sn5/CeO₂, (c) Pt0.9-Sn0.1/CeO₂, (d) Pt0.75-Sn0.25/CeO₂ e (e) Pt0.5-Sn0.5/CeO₂......141
- Figura 37 Ampliação da região entre 100 °C e 500 °C para as curvas de TPR-H₂ obtidas para os catalisadores de Pt-Sn/CeO₂ em comparação com Sn5/CeO₂.........144
- Figura 39 Estabilidade catalítica na reação de PROX-CO na temperatura de 50 °C para os catalisadores Pt0.9-Sn0.1/CeO₂ e Pt0.75-Sn0.25/CeO₂ e na temperatura de 75 °C para o catalisador Pt0.5-Sn0.5/CeO₂: (a) conversão de CO (X_{CO}), (b) conversão de O₂ (X_{O2}) e (c) seletividade a CO₂ (S_{CO2})......151

Figura 42 –	Microscopia eletrônica de transmissão para o catalisador Pt0.9-Ru0.1/Co	$eO_2 e$
	seu respectivo histograma: (a) Imagem na escala 20 nm, (b) Imagem	n na
	escala 5 nm e (c) Histograma	170

- Figura 47 Atividade dos catalisadores Pt0.75-Ru0.25/CeO₂ sem e com tratamento de redução com hidrogênio, aplicados na reação de PROX-CO: (a) conversão de CO (X_{CO}), (b) conversão de O₂ (X_{O2}) e (c) seletividade em CO₂ (S_{CO2}).....183

SUMÁRIO

		Página
ESTI	RUTURA DA TESE	
1	INTRODUÇÃO	
2	OBJETIVOS	
2.1	Objetivo Geral	
2.2	Objetivos Específicos	
3	REVISÃO DA LITERATURA	
3.1	Hidrogênio: A Alternativa Energética do Futuro	
3.2	Células a Combustível	
3.3	Reação de Oxidação Preferencial do Monóxido de Carbono (PROX-CO)	
3.4	Catalisadores para a Reação de PROX-CO	
3.4.1	Óxido de Cério	
3.5	Síntese de Catalisadores Suportados de Platina	
4	MATERIAIS E MÉTODOS	
4.1	Materiais	
4.2	Síntese dos Catalisadores via Método de Redução por Álcool	
4.3	Caracterização Físico-Química dos Catalisadores	
4.3.1	Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X	
4.3.2	Difração de Raios X	
4.3.3	Microscopia Eletrônica de Transmissão	
4.3.4	Redução à Temperatura Programada	60
4.3.5	Determinação de Carbono Total	
4.4	Testes Catalíticos para a Reação de PROX-CO	63
5	CATALISADORES DE Pt SUPORTADOS EM CÉRIA	67
5.1	Aspectos Gerais	67
5.2	Técnicas Experimentais	71
5.2.1	Preparação dos Catalisadores de Pt/CeO2	71
5.2.2	Caracterização dos Catalisadores de Pt/CeO ₂	72
5.2.3	Desempenho dos Catalisadores de Pt/CeO ₂ na reação de PROX-CO	72
5.3	Resultados e Discussões	74

5.3.1	Caracterização dos Catalisadores de Pt/CeO2	74
5.3.2	Desempenho dos Catalisadores Pt/CeO ₂ na reação de PROX-CO	80
5.4	Conclusões Parciais	90
6	CATALISADORES DE Pt-Fe SUPORTADOS EM CeO ₂	91
6.1	Aspectos Gerais	91
6.2	Técnicas Experimentais	98
6.2.1	Preparação dos Catalisadores de Pt-Fe/CeO ₂	98
6.2.2	Caracterização dos Catalisadores de Pt-Fe/CeO2	100
6.2.3	Desempenho dos Catalisadores de Pt-Fe/CeO ₂ na reação de PROX-CO	100
6.3	Resultados e Discussões	101
6.3.1	Caracterização dos Catalisadores de Pt-Fe/CeO2	101
6.3.2	Desempenho dos Catalisadores Pt-Fe/CeO2 na reação de PROX-CO	112
6.4	Conclusões Parciais	123
7	CATALISADORES DE Pt-Sn SUPORTADOS EM CeO ₂	125
7.1	Aspectos Gerais	125
7.2	Técnicas Experimentais	130
7.2.1	Preparação dos Catalisadores de Pt-Sn/CeO ₂	130
7.2.2	Caracterização dos Catalisadores de Pt-Sn/CeO2	132
7.2.3	Desempenho dos Catalisadores de Pt-Sn/CeO ₂ na reação de PROX-CO	132
7.3	Resultados e Discussões	133
7.3.1	Caracterização dos Catalisadores de Pt-Sn/CeO2	133
7.3.2	Desempenho dos Catalisadores Pt-Sn/CeO ₂ na reação de PROX-CO	146
7.4	Conclusões Parciais	153
8	CATALISADORES DE Pt-Ru SUPORTADOS EM CeO ₂	154
8.1	Aspectos Gerais	154
8.2	Técnicas Experimentais	162
8.2.1	Preparação dos Catalisadores de Pt-Ru/CeO ₂	162
8.2.2	Caracterização dos Catalisadores de Pt-Ru/CeO2	164
8.2.3	Desempenho dos Catalisadores de Pt-Ru/CeO2 na reação de PROX-CO	164
8.3	Resultados e Discussões	166
8.3.1	Caracterização dos Catalisadores de Pt-Ru/CeO ₂	166
8.3.2	Desempenho dos Catalisadores Pt-Ru/CeO ₂ na reação de PROX-CO	178
8.4	Conclusões Parciais	187
9.	COMPARAÇÃO DOS SISTEMAS CATALÍTICOS PROPOSTOS	188

10	CONCLUSÕES1	91
REF	ERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS1	94

ESTRUTURA DA TESE

A tese foi dividida em Capítulos de acordo com as diretrizes de normatização do IPEN.

Os Capítulos 1 e 2 apresentam a introdução e objetivos do trabalho desenvolvido.

O Capítulo 3 discorre, de maneira geral, a revisão da literatura sobre o tema estudado, contextualizando a problemática e os aspectos importantes da reação de oxidação preferencial do monóxido de carbono, assim como dos catalisadores empregados nesta reação.

No Capítulo 4 apresenta-se uma descrição detalhada dos materiais e métodos experimentais empregados para realização do estudo.

Os Capítulos 5 a 8 reúnem a revisão da literatura, os procedimentos para síntese dos catalisadores, as técnicas de caracterização empregadas, resultados, discussões e conclusões parciais para cada sistema catalítico estudado na reação de oxidação preferencial do monóxido de carbono.

Por sua vez, o Capítulo 9 apresenta uma recapitulação dos melhores resultados obtidos para os catalisadores estudados na reação de oxidação preferencial do monóxido de carbono.

Por fim, apresentam-se as principais conclusões deste estudo no Capítulo 10 e algumas sugestões para trabalhos futuros, com vistas a um melhor conhecimento das questões relativas aos assuntos abordados nesse estudo.

1 INTRODUÇÃO

O progressivo aumento na demanda mundial por combustíveis chama à atenção para o fato que a maior parte de toda energia consumida provém do petróleo, fonte finita, distribuída de forma desigual geograficamente, cujos processos de produção e exploração estão diretamente relacionados ao poder político e econômico dos países detentores, criando assim uma dependência energética naqueles países que não detém este recurso. Ademais, o petróleo destaca-se como a principal fonte causadora de inúmeros impactos ambientais, como a poluição do ar, as mudanças climáticas, os derramamentos de óleo e a geração de resíduos.

Tal fato alavancado energéticas, tem as buscas por alternativas preferencialmente renováveis, competitivas e tão ou mais eficientes que as provenientes dos combustíveis fósseis. Nesse contexto, o hidrogênio aparece como uma alternativa promissora e viável para usos em motores de combustão interna, na produção de calor e refrigeração. É um dos principais insumos da indústria química, destacando-se a síntese da amônia, principalmente para uso na produção de fertilizantes; na indústria petroquímica, para produção de matérias primas da cadeia produtiva de plásticos, bem como no refino do petróleo, sobretudo nas reações de hidrodessulfurização e hidrocraqueamento (CGEE, 2010; EPE, 2014).

Particularmente, o hidrogênio pode ser empregado como combustível em sistemas de células a combustível para geração de energia elétrica, de forma limpa e silenciosa (FONSECA, 2012; LOPEZ et al., 2016; PIRES, 2016; AYERS, 2019).

As células a combustível são dispositivos que transformam energia química diretamente em energia elétrica, praticamente sem a emissão de poluentes. Diversos tipos de células estão sendo pesquisados e desenvolvidos, sendo a célula a combustível de membrana trocadora de prótons (PEM do inglês *Proton Exchange Membrane Fuel Cell*), uns das que atrai maior interesse, pois apresenta uma elevada densidade de potência e opera em temperatura próxima a ambiente.

A platina é o principal metal utilizado nos eletrocatalisadores, tanto no anodo quanto no catodo, enquanto o hidrogênio é o combustível ideal desses dispositivos, com uma eficiência de conversão tipicamente de 50 %, podendo alcançar até 83 % (SPINACÉ et al., 2004; PROFETI, 2012; LOPEZ et al., 2016).

A produção de hidrogênio a partir de derivados fósseis ou de fontes renováveis, como por exemplo, a biomassa, pode ser realizada por diversas rotas, sendo as principais a eletrólise da água, oxidação parcial, a reforma a vapor, a reforma autotérmica ou também chamada de reforma oxidativa, reforma com dióxido de carbono (CO_2) e a reforma combinada entre CO_2 e vapor d'água (DIAS, 2013; DAWOOD et al., 2020).

Apesar da diversidade dos processos de geração de hidrogênio, em torno de 95 % deste gás ainda é produzido pelo processo de reforma a vapor (HUANG, Y. et al., 2008; DIAS, 2013; LI, S. et al., 2020) que gera o gás de síntese, que é uma mistura de hidrogênio (H₂) e monóxido de carbono (CO), que é um subproduto.

Nas unidades de produção de hidrogênio via reforma a vapor do metano, o monóxido de carbono formado é convertido a CO₂ na presença de vapor d'água através da reação catalítica de deslocamento gás-água, também conhecida como reação de *shift*, gerando uma corrente rica em hidrogênio, mas que ainda contem cerca de 1 % de monóxido de carbono. Entretanto, este teor é bastante elevado para algumas aplicações, como por exemplo, na síntese da amônia, pois o catalisador deste processo perde atividade na presença de monóxido de carbono; ou na tecnologia de células a combustível, onde quantidades pequenas deste contaminante leva ao envenenamento dos eletrocatalisadores, acarretando na perda da atividade eletrocatalítica e diminuição do desempenho das células (SPINACÉ et al., 2004; PROFETI, 2012, PASTOR-PÉREZ et al., 2014; LOPEZ et al., 2016).

Para contornar estes problemas, é preciso eliminar da corrente de hidrogênio o monóxido de carbono, reduzindo-o para níveis de traços.

Dentre os vários métodos complementares disponíveis para remoção de CO da corrente de hidrogênio, a reação de oxidação preferencial do monóxido de carbono em presença de oxigênio, também chamada de reação de PROX-CO (do inglês *preferential oxidation of CO*) constitui a opção mais atrativa pois, na presença de um catalisador ativo e seletivo, é capaz de reduzir os níveis de monóxido de carbono para valores próximos de 100 ppm e tão baixos quanto 10 ppm (HUANG, S. et al., 2009; LIU, K. et al., 2012; BOKHOVEN et al., 2014; EROPAK et al., 2017; LOU e LIU, 2017). Adicionalmente, para um uso eficiente de energia, também é importante que o catalisador para a reação de

PROX-CO seja ativo na faixa de temperatura entre 25 °C e 200 °C, uma vez que o reator de PROX deve ser posicionado após o reator de *shift*, que normalmente opera em temperaturas próximas de 200 °C.

Os catalisadores normalmente aplicados nesses processos e que apresentam conversões economicamente viáveis para uso comercial são compostos principalmente por metais nobres como a platina, mas inclui também, rutênio, ouro, ródio e paládio.

Catalisadores de platina têm sido extensivamente estudados para aplicação na reação de PROX-CO, uma vez que estes têm apresentado excelentes resultados para conversão de CO, reduzindo-o para níveis de traços. No entanto, normalmente estes catalisadores não são suficientemente ativos em temperaturas menores que 100 °C e na presença de CO₂, além de apresentarem alta tendência à formação de água, pela reação de oxidação do hidrogênio. Portanto, existe grande interesse no desenvolvimento de catalisadores com alta atividade e seletividade e maior estabilidade térmica, visando seletivamente remover para níveis menores que 100 ppm o CO presente na corrente de H₂, em intervalos de temperatura situados entre 25 °C e 200 °C.

Catalisadores de platina suportados em óxidos como Al₂O₃, SiO₂, ZrO₂, TiO₂ e CeO₂ (HUANG, S. et al., 2009; BOKHOVEN et al., 2014) dopados com Fe (LOU e LIU, 2017; ARAGÃO et al., 2018a; CAO et al., 2019), Co (ZHANG, L. et al., 2018; NAVAS-CARDENAS et al., 2019) ou Sn (EROPAK et al., 2017), são comumente estudados para aplicações em PROX-CO, pois têm mostrando altas atividades na conversão do CO, bem como, resistência a venenos e boa estabilidade a moderadas e altas temperaturas (LIU, K. et al., 2012).

Vários estudos na literatura têm reportado que catalisadores de metais nobres como Pt suportados em CeO₂, apresentam-se como catalisadores bifuncionais na reação de PROX-CO, no qual o CO é ativado na superfície do metal, enquanto as moléculas de oxigênio são ativadas na superfície do suporte óxido (POLSTER et al., 2010; PAZ et al., 2017; CARVALHO et al., 2018).

No entanto, a fase metálica que é essencial para a conversão do CO a CO_2 ainda encontra-se como um desafio a ser superado. Além disso, o entendimento do efeito do suporte, do tipo de interação metal-suporte e suas propriedades catalíticas intrínsecas, permite direcionar o desenvolvimento destes sólidos no sentido de se obter catalisadores mais ativos, seletivos e resistentes térmica e quimicamente.

As propriedades catalíticas são fortemente afetadas pelo método de preparação do catalisador e, consequentemente, direcionam o seu desempenho catalítico. Existem diferentes métodos de preparação de catalisadores suportados, sendo a impregnação dos sais metálicos no suporte e posterior redução, o método mais normalmente empregado. Contudo, esta metodologia dificilmente possibilita um controle satisfatório de algumas características do catalisador, como por exemplo, o tamanho e dispersão da partícula metálica, além de sua composição de superfície. Consequentemente, o estudo e o conhecimento destes métodos, bem como o desenvolvimento de novos procedimentos de sínteses são imperativos para obtenção de catalisadores mais ativos e seletivos.

Dentro deste contexto, um método promissor amplamente utilizado para preparação de eletrocatalisadores para aplicações em célula a combustível, mas que ainda não está relatado na literatura como método de síntese de catalisadores destinados à reação de PROX-CO é o método de redução por álcool.

Este método consiste na preparação de dispersões coloidais de nanopartículas, apresentando tamanho e distribuição bem uniformes. O refluxo de uma solução alcoólica contendo o íon metálico na presença de um agente estabilizante, normalmente um polímero, fornece dispersões coloidais homogêneas das nanopartículas correspondentes. Entretanto, a remoção do agente estabilizante, normalmente realizada em altas temperaturas, pode ocasionar aglomeração das nanopartículas.

No IPEN, este método foi modificado com o objetivo de se obter nanopartículas metálicas suportadas em uma única etapa de síntese, sem a necessidade do uso do agente estabilizante (SPINACÉ et al., 2005). Nesse trabalho, os autores conseguiram obter nanopartículas de Pt e SnO_2 na faixa de 2 a 4 nm, bem dispersas sobre o suporte de carbono. Deste modo, a preparação via redução por álcool de catalisadores suportados de Pt parece abrir a porta para uma nova família de catalisadores ativos e adequados para a reação de PROX-CO e sua aplicação na purificação de hidrogênio.

Assim, o objetivo deste trabalho é a preparação pelo método de redução por álcool de catalisadores monometálicos e bimetálicos de Pt suportados em céria. Tal desenvolvimento apresenta-se como uma alternativa inovadora e promissora na busca de catalisadores ativos, seletivos e estáveis, para aplicações na reação de PROX-CO, gerando hidrogênio de alta pureza, com níveis de CO abaixo de 100 ppm.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

O presente trabalho teve como objetivo geral estudar a atividade de catalisadores de platina suportados em céria na reação de oxidação preferencial do CO (PROX-CO), preparados em uma única etapa de síntese, através do método de redução por álcool (MRA).

2.2 Objetivos Específicos

Estudou-se o desempenho catalítico na reação de oxidação preferencial do CO dos catalisadores preparados via MRA, investigando:

a) O efeito do teor de platina presente nos catalisadores suportados em céria

 b) O efeito da adição dos promotores ferro, estanho ou rutênio na composição dos catalisadores de platina suportado em céria.

3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 Hidrogênio: A Alternativa Energética do Futuro

Na década de 1970 o mundo experimentou a primeira grande crise petrolífera e a eminente possibilidade de um colapso total no fornecimento de petróleo, ocasionou o fim da era do combustível barato e abundante e deu início a busca por fontes alternativas de energia. Como fontes alternativas ao petróleo, estão o gás natural e o carvão, segunda e terceira fontes energéticas mais utilizadas, respectivamente. Entretanto, estas fontes, assim como o petróleo, possuem reservas finitas e poderiam somente suprir as demandas energéticas por um curto prazo de tempo. Ademais, o gás e o carvão são insumos que causam diversos problemas de impacto ambiental, principalmente os relacionados à emissão de CO_2 e gases sulfurados, gerados durante sua queima ou transformação.

Desta forma, tornou-se imperativo que a busca por fontes alternativas energéticas trouxesse opções sustentáveis, com o mínimo de perturbação ao meio ambiente e que também apresentassem uma favorável relação entre custo e benefício. Frente a este desafio, em 1976 foi realizada a primeira Conferência Mundial de Hidrogênio, que o identificou como uma possível fonte de energia limpa e sustentável para o futuro, consolidando o conceito de "Economia do Hidrogênio¹" (GÖTZ e WENDT, 1999; SANTOS et al., 2005; OLIVEIRA et al., 2011; PATRÍCIO et al., 2014; MOLINER et al., 2016; ALANNE et al., 2017).

Segundo ALANNE e colaboradores (2017), o conceito de "economia do hidrogênio" está inserido em um sistema de energia, onde o hidrogênio (H₂) atua como um dos principais transportadores de energia (juntamente com eletricidade). Uma vez que seu processo de oxidação resulta apenas em água (no estado liquido ou gasoso) e, portanto, nenhuma emissão direta é produzida, pode ser considerado um combustível ambientalmente amigável. No entanto, o progresso em pesquisas relacionadas ao uso do H₂ perdeu foco e permaneceu lento por duas décadas, ressurgindo no final do milênio em resposta às crescentes preocupações sobre o aquecimento global, sendo também fortemente impulsionado pela legítima expectativa que o consumo de energia mundial apresentaria um

¹ O termo "economia do hidrogênio" foi utilizado pela primeira vez em 1970, pelo químico australiano John Bockris (ALANNE et al., 2017).

salto significativo, estimando-se um aumento na demanda energética de 75 % para 2050 (EPE, 2014; MANOHARAN et al., 2019), principalmente para usos em transporte, alimentação, fabricação de bens, aquecimento e refrigeração nos diversos segmentos sociais.

Já recentemente, durante o Fórum Econômico Mundial de 2017 em Davos, um grupo de empresas líderes em energia, transporte e indústria, lançou o "Conselho do Hidrogênio", prevendo investimentos de bilhões de dólares americanos na cadeia de suprimentos do H₂. O Conselho tem como ambição em longo prazo, acelerar o investimento significativo no desenvolvimento e comercialização dos setores de H₂ e células a combustível, além de incentivar as principais partes interessadas a aumentar seu apoio ao hidrogênio como parte do *mix* energético do futuro (HYDROGEN CONCIL, 2019). Tal empenho tem sua justificativa no fato de que até 2050 é esperado que 18 % de toda energia será proveniente do hidrogênio (AYERS et al., 2019).

O hidrogênio tem vasta aplicação, atuando em praticamente todos os setores: na indústria química, petroquímica e de alimentos; é essencial na indústria de refino de petróleo, na siderurgia, indústria automotiva e de transportes. O hidrogênio é o combustível para foguetes e propulsão para cápsulas espaciais (JOHNSON, 2016; WALKER et al., 2016; HYDROGEN EUROPE, 2019; IEA, 2019).

O emprego do hidrogênio como uma fonte alternativa de energia apresenta diversas vantagens, dentre algumas destacam-se seu poder calorífico, 2,5 vezes maior que a gasolina ou metano, mesmo com sua pequena massa específica. Embora seja uma fonte secundária de energia, pois não é encontrado na terra em sua forma livre (suas moléculas são extremamente leves e escapam com facilidade da atmosfera terrestre para o espaço), pode ser produzido a partir de uma grande variedade de recursos, incluindo renováveis como a biomassa, ou ainda, através da eletrólise da água. Este fato possibilita que cada região do planeta escolha, conforme sua disponibilidade, a matéria prima para produção de hidrogênio que mais lhe convier. Adicionalmente, é uma fonte não poluidora do meio ambiente, pois apresenta teor zero de carbono, gerando em sua reação de combustão, apenas calor e água (SANTOS, 2005; PATRÍCIO et al., 2014; ALANNE et al., 2017, AYERS, 2019).

Dentre os métodos de obtenção do hidrogênio que são ambientalmente corretos, está a eletrólise. De maneira geral, a eletrólise consiste em passar uma corrente elétrica através da água para separá-la em seus elementos básicos, hidrogênio e oxigênio. O hidrogênio é então recolhido no cátodo carregado negativamente e o oxigênio no ânodo positivo. O hidrogênio produzido pela eletrólise é extremamente puro e não gera emissões, quando a eletricidade utilizada para decomposição da água é obtida a partir de fontes de energia renováveis, como a eólica e a solar.

Infelizmente, a obtenção de hidrogênio via eletrolise apresenta apenas 2 % da produção total, pois ainda é um processo bastante dispendioso. A maior parte da produção do hidrogênio utiliza insumos de origem fóssil, como o gás natural e o carvão (IEA, 2019). Além disso, o uso do hidrogênio como substituto aos combustíveis fósseis encontra ainda grandes obstáculos nos requisitos de transporte e armazenamento (MANOHARAN et al., 2019).

Apesar da maior parte do hidrogênio ainda ser originado de fontes fosseis que poluem o meio ambiente, o hidrogênio apresenta potencial para se tornar o meio mais sustentável de energia do futuro. No momento atual, é possível transformá-lo em energia elétrica, utilizando a tecnologia de células a combustível (dispositivo de conversão de energia química diretamente em energia elétrica com alta eficiência), que é uma rota livre de emissão de poluentes e gases do efeito estufa e que, portanto, contribui significativamente para o argumento ambiental.

A principal rota comercial de produção de hidrogênio é via reforma a vapor do gás natural ou hidrocarbonetos (Equação 3.1), que gera o gás de síntese (ou *syngas* do inglês), uma mistura rica em hidrogênio, contendo cerca de 10 % de monóxido de carbono.

$$CH_{4(g)} + H_2O_{(g)} \leftrightarrow CO_{(g)} + 3H_{2(g)} \quad \Delta H^{\circ}_{298K} = 206 \text{ kJ.mol}^{-1}$$
 Eq. (3.1)

Na unidade de reforma a vapor, o gás de síntese passa por processos de conversão do monóxido de carbono em presença de vapor d'água, empregando a reação de reação de deslocamento gás-água (Equação 3.2) ou reação de *shift* (WGSR do inglês *water gas shift reaction*), para gerar CO₂, reduzir os níveis de CO e enriquecer a corrente em H₂.

$$CO_{(g)} + H_2O_{(g)} \leftrightarrow CO_{2(g)} + H_{2(g)} \Delta H^{\circ}_{298K} = -41 \text{ kJ.mol}^{-1}$$
Eq. (3.2)

A reação de *shift* está bem estabelecida em escala industrial e normalmente combina duas etapas, que ocorrem em dois leitos catalíticos. A primeira etapa, chamada de reação de HTS (do inglês *High Temperature Shift*) é processada sob alta temperatura, entre 300 °C e 400 °C e é favorecida pela cinética, enquanto a segunda etapa ocorre em baixas temperaturas, na faixa 150 °C a 260 °C, sendo conhecida como reação de LTS (do inglês

Low Temperatura Shift) e é favorecida termodinamicamente pelo aumento da conversão, com a diminuição da temperatura (SILVA, A., 2008; RANGEL et al., 2016).

Todavia, as reações de *shift* não são eficientes para remoção completa do CO, restando na composição do hidrogênio um teor entre 0,5 % a 1 % deste contaminante, quantidade que não é tolerável para algumas de suas aplicações, como por exemplo, no processo de síntese de amônia, que exige teores de CO menores que 200 ppm (KRYLOVA et al., 1987) ou no caso de seu emprego em sistemas de células a combustível, cujos níveis de CO a depender do dispositivo, variam entre 10 e 100 ppm (UYSAL et al., 2006; HUANG, S. et al., 2009; KIM et al., 2010; LIU, K. et al., 2012; YU et al., 2012; BOKHOVEN et al., 2014; SAAVEDRA et al., 2016; EROPAK et al., 2017; LOU et al., 2017; DASIREDDY et al., 2018).

Assim, faz-se necessário o emprego de processos de purificação da corrente de hidrogênio para que sejam atingidos os níveis aceitáveis para pureza em relação ao monóxido de carbono (ERCOLINO et al., 2015).

As técnicas mais comumente empregadas para obtenção de hidrogênio de alta pureza são a PSA, do inglês *Pressure Swing Adsorption*, a utilização de membranas permeáveis contendo paládio ou ligas de paládio para separação seletiva do hidrogênio e o processo de metanação do monóxido de carbono (MUSLIM et al., 2017; CHEN et al., 2017; SILVEIRA et al., 2017).

Nos processos de purificação via PSA e via membranas, encontram-se como barreiras comerciais para aplicação em células a combustível, os custos elevados. No processo PSA há grande consumo de material adsorvente, enquanto para membranas, além do alto custo do paládio, está também a elevada temperatura de operação, normalmente entre 350 °C e 500 °C (CHEN et al., 2017; SILVEIRA et al., 2017).

No caso da reação de metanação do CO (CO-MET), este processo apresenta algumas vantagens, particularmente para os sistemas de células a combustível em aplicações móveis e de pequeno porte, devido ao seu baixo custo, economia de espaço, segurança, simplicidade, fácil controle e ampla faixa de temperatura de operação. Além disso, o desenvolvimento de novos catalisadores tornou o processo mais eficiente, surgindo a metanação seletiva de CO (CO-SMET) como um método promissor para a remoção de CO para níveis de traços (ZHANG, L. et al., 2018; KONISHCHEVA et al., 2019).

Ainda assim, a reação de metanação do monóxido de carbono pode ser bastante desvantajosa, a depender do processo que será empregada, já que a reação se processa a altas temperaturas e com alto consumo do próprio hidrogênio da corrente de alimentação.

Isto porque, para converter um mol de CO, são necessários três mols de H₂ (Equação 3.3). Ademais, para atingir a especificação de CO em nível de traços, invariavelmente irão ocorrer reações paralelas, como a metanação do CO₂ (Equação 3.4) e a reação reversa de deslocamento gás-água (Equação 3.5) ou reação reversa de *shift* (RWGSR do inglês *reverse water-gas shift reaction*) e ambas levam a um excessivo consumo de H₂ (FONSECA, 2012; CHEN et al., 2017; SILVEIRA et al., 2017).

$CO_{(g)} + 3H_{2(g)} \leftrightarrow CH_{4(g)} + H_2O_{(g)}$	$\Delta H^{\circ}_{298K} = -206 \text{ kJ.mol}^{-1}$	Eq. (3.3)
$\mathrm{CO}_{2(g)} + 4\mathrm{H}_{2(g)} \leftrightarrow \mathrm{CH}_{4(g)} + 2\mathrm{H}_2\mathrm{O}_{(g)}$	$\Delta \mathrm{H}^{\circ}_{298\mathrm{K}} = -165 \mathrm{~kJ.mol}^{-1}$	Eq. (3.4)
$H_{2(g)} + CO_{2(g)} \longleftrightarrow H_2O_{(g)} + CO_{(g)}$	$\Delta H^{\circ}_{298K} = -41 \text{ kJ.mol}^{-1}$	Eq. (3.5)

Como escolha realística para a purificação do hidrogênio, no que tange a remoção de CO para níveis menores que 100 ppm e seu emprego em processos como a síntese da amônia e em sistemas de células a combustível, está a reação de oxidação preferencial do monóxido de carbono, PROX-CO do inglês *Preferential Oxidation of CO*.

Esta reação, que será discutida em maiores detalhes nos Capítulos subsequentes, é uma reação exotérmica que em baixas temperaturas pode levar à remoção quase que completa de CO. Porém, devido ao excesso de hidrogênio na corrente gasosa e, dependendo da temperatura de processamento, pode ocorrer a reação paralela de oxidação do próprio H_2 para formação de água, tornando a reação geral mais fortemente exotérmica. No entanto, o calor gerado pode ser recuperado, através da integração do calor da reação com os reatores de reforma a vapor do metano e de *shift*.

3.2 Células a Combustível

As células a combustível (CaC) são dispositivos que convertem um combustível com oxigênio do ar em eletricidade através de reações eletroquímicas. A primeira célula a combustível foi acidentalmente inventada por Sir William Robert Grove há mais de 150 anos, quando ele descobriu que a eletricidade poderia ser gerada por eletrólise reversa da água, usando hidrogênio e oxigênio (DAUD et al., 2017). Entretanto, não havia uma motivação para o desenvolvimento destes dispositivos, uma vez que nesta época, pouca era preocupação com a escassez das fontes primárias de energia ou com a poluição do meio ambiente.

Nos dias atuais, o crescente aumento do consumo de energia, alinhado à preocupação com o impacto negativo ao meio ambiente resultante do uso de combustíveis fosseis, que poluem o ar, além de provocarem chuvas ácidas, aquecimento global e mudanças climáticas, têm alavancado o desenvolvimento de tecnologias de células a combustível (SHARAF et al., 2014, UMBERTO, 2014; DAS, H. et al., 2017; DAUD et al., 2017; DAS, V. et al., 2017).

As células a combustível podem ser comparadas às pilhas e baterias comuns, não só pelo no fato de produzirem energia elétrica de forma eficiente a partir de "combustíveis" químicos, por meio de reações eletroquímicas com oxidantes, mas também porque ambas exigem manutenção mínima devido à falta de peças móveis (DAUD et al., 2017).

Por outro lado, as células a combustível produzem continuamente energia elétrica, pois se pode manter o fornecimento do combustível e do oxidante por fonte externa, consequentemente, nunca "perde a carga". Além disso, são dispositivos menores, mais leves e fáceis de reabastecer do que as baterias, logo, são mais fáceis de implementar em escalas maiores. As baterias, por sua vez, têm baixo tempo de vida útil e deixam de produzir eletricidade quando seus reagentes químicos armazenados na própria bateria são esgotados ou seus eletrodos degradados, sendo necessária a substituição.

Existem vários tipos de células a combustível e sua classificação depende do tipo de eletrólito e combustível utilizados. Estes dispositivos se diferenciam principalmente quanto à eficiência elétrica, temperatura de operação e eletrocatalisadores utilizados (SHARAF et al., 2014; DAS, V. et al., 2017; DAUD et al., 2017, NOVOCELL, 2019).

Segundo GÖTZ et al. (1999) e DAS, V. et al. (2017), há seis principais tipos de célula a combustível disponíveis para aplicação comercial, descritos na Tabela 1.

Tipo de CaC	Combustível / Eletrólito	Faixa de T (°C)	Vantagens	Desvantagens	Aplicações
Metanol Direto (DMFC)	CH ₃ OH / Membrana polimérica (H ⁺)	50 – 120 °C	Altas densidades de energia, não necessitam de recarga na rede	Custo da membrana, menor densidade de corrente e potência, cinética lenta, efeito metanol <i>crossover</i> ²	Energia portáteis abaixo de 259 W como equipamentos eletrônicos tais como laptops, celulares, filmadoras
Alcalina (ACF)	H ₂ / KOH (OH ⁻)	70 – 90 °C	Alta eficiência (83 % teórica)	Sensível a CO ₂ , necessita de gases ultra puros	Espaçonaves, aplicações militares.
Membrana Trocadora de Prótons (PEMFC)	H ₂ / Polímero ácido (H ⁺)	80 − 170 °C	Alta densidade de carga, operação flexível	Custo da membrana, potência e eficiência, fortemente envenenada por CO	Veículos automotores, espaçonaves.
Ácido Fosfórico (PAFC)	$H_2 / H_3 PO_4 \ (H^+)$	160 – 200 °C	Maior desenvolvimento tecnológico	Controle de porosidade do eletrodo, sensibilidade a CO, eficiência limitada pela corrosão.	Unidades estacionárias (100 kW a alguns MW)
Carbonato Fundido (MCFC)	H ₂ , CH4, CH ₃ H ₈ / Carbonato fundido em matriz cerâmica (CO ₃ ⁻²)	650 – 700 °C	Tolerância a CO/CO ₂ , eletrodos a base de Ni (menor custo)	Problemas de materiais, necessidade de reciclagem de CO ₂ , interface trifásica de difícil controle	Unidades estacionárias de algumas centenas de kW, cogeração de eletricidade/calor
Óxido Sólido (SOFC)	H ₂ / óxidos cerâmicos de Zr e Y (O ₂)	700 – 1000 °C	Alta eficiência (cinética favorável), A reforma do combustível pode ser feita na célula	Problemas de materiais, expansão térmica, necessidade de pré-reforma	Unidades estacionárias de 10 a algumas centenas de kW, cogeração de eletricidade/calor

Tabela 1 – Principais tipos de células a combustível

Fonte: adaptado de GÖTZ et al., 1999; DAS, V. et al., 2017; NOVOCELL, 2019

Quando o hidrogênio é usado como combustível, apresenta-se como uma tecnologia potencialmente limpa, já que água e calor são os únicos subprodutos. Tal tecnologia não é apenas livre de poluição, mas possui um aumento de duas a três vezes na eficiência, quando comparada com tecnologias de combustão tradicionais.

As células a combustível, além de fornecer um mecanismo eficiente e limpo para a conversão de energia quando alimentadas por hidrogênio, operam de forma silenciosa sem ruído ou vibração, devido a sua natureza estática, além de ser de fácil construção e apresentar uma ampla gama de aplicações em geração de energia portátil,

² Efeito *crossover* nas células a combustível de metanol direto refere-se ao cruzamento do metanol do lado anódico para o catódico. Este fenômeno causa uma redução no potencial da célula e a perda de combustível, com a consequente diminuição na eficiência global da célula (FERREIRA et al., 2010).

estacionária e de transporte (DAUD et al., 2017; DAS, H. et al., 2017; DAS, V. et al., 2017).

O funcionamento das células em que o hidrogênio e o oxigênio são, respectivamente, o combustível e o oxidante escolhidos, ocorre pela combinação eletroquímica destes por meio dos eletrodos, através de um íon eletrólito condutor. Esse processo pode ser descrito por meio das reações indicadas nas Equações 3.6 a 3.8 e tem como produto final apenas água, comprovando desta forma, sua eficácia como fonte limpa de produção de energia (CRISAFULLI, 2013; SHARAF et al., 2014, UMBERTO, 2014; DAS, H. et al., 2017; DAUD et al., 2017; DAS, V. et al., 2017, IOROI et al., 2019, IEA, 2019).

$$\hat{A}nodo: 2H_2 \rightarrow 4H_+ + 4e^- \qquad \qquad \text{Eq. (3.6)}$$

Cátodo: $O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$ Eq. (3.7)

Reação Global: $2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O + trabalho + calor$ Eq. (3.8)

A oxidação do hidrogênio no anodo, conforme mostra a Equação (3.6), libera prótons (H^+) e elétrons. Os prótons são conduzidos através de um eletrólito apropriado até o catodo, onde se encontram com o oxigênio e com os elétrons, formando água (Equação 3.7). Os elétrons liberados, por sua vez, podem gerar trabalho elétrico por meio de um circuito externo.

De acordo com GÖTZ et al. (1999), as reações anódica e catódica, que representam respectivamente, a ruptura das moléculas diatômicas H_2 e O_2 , requerem uma energia de ativação da mesma ordem de grandeza de suas energias de formação, quando as reações são homogêneas e ocorrem em fase gasosa. Entretanto, no sistema de células a combustível, as reações são heterogêneas e ocorrem na interface eletrodo/eletrólito, sendo essencial a presença de catalisadores na superfície dos eletrodos.

Dentre os diferentes tipos de células a combustível descritos acima, destaca-se a célula a combustível de membrana trocadora de prótons (PEM ou PEMFC do inglês *Proton-exchange Membrane Fuel Cell*), que tem sido a mais empregada para aplicações estacionárias e veiculares (automotivas e espaciais), pois já é uma realidade no mercado internacional. Por exemplo, nos Estados Unidos e Japão, algumas montadoras já apresentam modelos disponíveis para o consumidor, como é o caso das montadoras Toyota e Hyundai. A Toyota disponibiliza no mercado americano e japonês, o carro *Mirai Fuel Cell*, que foi lançado em 2014 e tem a versão 2019 vendida nos Estados Unidos por \$58.500 dólares. A montadora também já informou o lançamento em 2020 da segunda geração do *Mirai* (modelo 2021), cujas principais mudanças, além do *layout* mais sofisticado, apresentam melhorias no dispositivo de células a combustível e maiores tanques de hidrogênio a bordo (TOYOTA, 2019). Já a montadora Hyundai apresenta o modelo *Tucson Nexo Fuel Cell*, o primeiro veículo utilitário esportivo (SUV do inglês *Sport Utility Vehicle*), movido a célula a combustível, que é vendido atualmente somente na Califórnia, com preço inicial de \$58.300 (HYNDAI, 2019).

Esses veículos utilizam gás hidrogênio para alimentar um motor elétrico. Ao contrário dos veículos convencionais que funcionam com gasolina ou diesel, os veículos de células a combustível combinam hidrogênio e oxigênio para produzir eletricidade, que funciona como um motor. Uma vez que são alimentados inteiramente pela eletricidade, são considerados como veículos elétricos, mas, ao contrário dos tradicionais, seus processos de abastecimento e de reabastecimento são comparáveis aos veículos convencionais (DOE, 2019; MANOHARAN et al., 2019).

Como a conversão do gás hidrogênio em eletricidade pela célula a combustível, produz apenas água e calor como subprodutos, significa que os veículos elétricos de células de combustível não criam poluição no tubo de escape quando são conduzidos. A produção de hidrogênio por via não renovável gera poluição, incluindo as emissões de gases de efeito estufa, mas mesmo quando o hidrogênio vem de uma destas fontes "não limpas", os primeiros carros e caminhões de célula a combustível de hoje podem reduzir as emissões em mais de 30 %, quando comparados com os automóveis que utilizam combustíveis fósseis (MANOHARAN et al., 2019).

Já no Brasil, as iniciativas e pesquisas voltadas às tecnologias célula a combustível e o uso de hidrogênio, produzido por via renovável, iniciou-se concretamente apenas em 1999, quando o Ministério da Ciência e Tecnologia inseriu na agenda científica brasileira, a pauta da reforma do etanol para a geração de hidrogênio (ELECTROCELL, 2019).

No entanto, foi em 2002 que as ações foram formalizadas com a criação do Programa Brasileiro de Hidrogênio e Sistemas de Células a Combustível, hoje conhecido como Programa de Ciência, Tecnologia e Inovação para a Economia do Hidrogênio (ProH₂), cujo objetivo foi criar redes de pesquisas voltadas ao estudo destes sistemas (CGEE, 2010; ELECTROCELL, 2019). Nesse mesmo ano, o Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), autarquia vinculada à Secretaria de Desenvolvimento Econômico, Ciência, Tecnologia e Inovação do Estado de São Paulo e gerida técnica e administrativamente pela Comissão Nacional de Energia Nuclear, a CNEN, órgão do Ministério da Ciência, Tecnologia, Inovações e Comunicações, do Governo Federal, criou seu programa integrado de desenvolvimento de células a combustível e hidrogênio.

Esse programa visa a gestão de pesquisa, desenvolvimento e inovação tecnológica sobre células a combustível, de forma a contribuir para o desenvolvimento nacional da área. As metas de pesquisa e desenvolvimento tecnológico do programa do IPEN são norteadas pelas metas estabelecidas no ProH₂, no qual participa ativamente (IPEN, 2019). O IPEN tem atuando como executor em todas as redes criadas para desenvolvimentos de células a combustível dos tipos PEMFC, SOFC e em tecnologia de produção de hidrogênio.

Hoje o Brasil faz parte do IPHE (*International Partnership for Hydrogen and Fuel Cell in the Economy*), uma iniciativa de colaboração internacional criada em 2003, que serve como um mecanismo para organizar e implementar atividades internacionais de pesquisa, desenvolvimento, demonstração e utilização comercial efetivas, eficientes e focadas, relacionadas às tecnologias de hidrogênio e células de combustível (IPHE, 2019).

Já os Estados Unidos, também integrante do IPHE, através do Escritório de Tecnologias de Células a Combustível (FCTO do inglês *Fuel Cell Technologies Officer*) do Departamento de Energia (DOE, 2019), tem financiado diversos projetos de pesquisa, desenvolvimento e inovação aplicados na área de hidrogênio como vetor energético limpo e sustentável e células a combustível, além de colaborações com centros de pesquisas em universidades e parceiros da indústria.

Todas as iniciativas, programas e fóruns que estão envolvidos no desenvolvimento de tecnologias para células a combustível de hidrogênio, concordam que ainda existem diversas barreiras técnicas que precisam ser superadas para o desenvolvimento da indústria de células a combustível, principalmente aquelas relacionadas ao custo, desempenho e durabilidade.

Com relação ao hidrogênio, um dos grandes desafios tange no fato que as células a combustível exigem alta pureza desse gás, uma vez que a presença de certos contaminantes, tais como CO, CO_2 e compostos de enxofre, envenenam os eletrodos da célula, principalmente aqueles que contem catalisadores de platina.

Particularmente no caso dos anodos baseados em platina, o monóxido de carbono é um veneno extremamente agressivo, mesmo quando presente no hidrogênio em baixos níveis. Desta forma, faz-se necessário que o hidrogênio que alimentará a célula a combustível apresente pureza elevada.

É possível obter hidrogênio livre de carbono para o uso em células a combustível, através da decomposição do gás amônia (NH₃). A principal vantagem desta tecnologia deve-se ao seu alto conteúdo energético e de hidrogênio, pela sua facilidade de decomposição, elevada disponibilidade, baixo custo, pelas baixas pressões de armazenamento e pelos subprodutos do processamento serem ecologicamente corretos (LAMB et al., 2019).

No entanto, apesar desse gás poder ser usado diretamente em motores de combustão ou sistemas eletroquímicos de alta temperatura, ele não pode ser usado em células a combustível PEM encontradas em veículos e geradores de eletricidade disponíveis comercialmente. Isto porque, seu uso nesses dispositivos requer a decomposição em nitrogênio (N₂) e H₂, seguida de separação e purificação do H₂. Outra desvantagem reside no fato de que o gás NH₃ também pode danificar os componentes da célula PEM, e, portanto, seu uso nesses sistemas ainda é um desafio a ser superado (LAMB et al., 2019).

Visto que os processos atualmente disponíveis para obtenção de hidrogênio livre de CO encontram fortes barreiras para aplicação em sistemas de células a combustível do tipo PEM, a comunidade científica e industrial têm focado no desenvolvimento de novas tecnologias para geração de hidrogênio de altíssima pureza.

A oxidação preferencial do monóxido de carbono em presença de excesso de hidrogênio, como já destacado, é uma rota promissora para este fim. Esse processo catalítico é considerado um dos mais eficientes e econômicos para ser empregado em sistemas de células a combustível, particularmente os que contem células do tipo PEM, pois é capaz de reduzir a concentração de monóxido de carbono para níveis abaixo de 100 ppm (UYSAL et al., 2006; HUANG, S. et al., 2009; KIM et al., 2010; LIU, K. et al., 2012; YU et al., 2012; BOKHOVEN et al., 2014; LOPEZ et al., 2016; SAAVEDRA et al., 2016; EROPAK et al., 2017; LOU e LIU, 2017; NAVAS-CÁRDENAS et al., 2019).

3.3 Reação de Oxidação Preferencial do Monóxido de Carbono (PROX-CO)

A reação de oxidação preferencial do monóxido de carbono (PROX-CO) é um meio bastante eficiente para purificar o hidrogênio que será direcionado aos dispositivos de células a combustível, tanto em aplicações móveis quanto estacionárias, evitando assim o envenenamento e consequente desativação dos eletrodos da célula.

Por meio da reação catalisada de PROX-CO, operando em temperaturas menores que 200 °C, é possível remover o monóxido de carbono presente na corrente rica em H_2 para níveis muito baixos, menores que 100 ppm, tornando o processo economicamente viável, quando a seletividade em CO₂ é mantida em níveis maiores a 50 % (SAAVEDRA et al., 2016).

A reação de PROX-CO é uma reação exotérmica, na qual ocorre a oxidação do monóxido de carbono (Equação 3.9) para formação de CO₂, podendo ocorrer também a reação de oxidação do hidrogênio (Equação 3.10), presente em excesso na corrente gasosa.

$$CO_{(g)} + \frac{1}{2}O_{2(g)} \rightarrow CO_{2(g)}$$
 $\Delta H^{\circ}_{298K} = -280 \text{ kJ.mol}^{-1}$ Eq. (3.9)

$$H_{2(g)} + \frac{1}{2} O_{2(g)} \rightarrow H_2O_{(g)}$$
 $\Delta H^{\circ}_{298K} = -240 \text{ kJ.mol}^{-1}$ Eq. (3.10)

Em temperaturas mais elevadas, na faixa de 150 °C a 300 °C, as reações de oxidação do CO e H₂ podem ser acompanhadas por reações paralelas, sendo as mais comuns a reação de metanação do CO (Eq. 3.3), que consome aproximadamente 5 % do H₂ produzido, porém as perdas reais de H₂ podem ser de 10 % a 15 %, devido à reação de metanação do CO₂ (Eq. 3.4) (SAAVEDRA et al., 2016) e a reação reversa de deslocamento gás-água ou reversa de *shift* (Eq. 3.5), que tem o CO como produto de reação.

Diversos autores têm se dedicando a propor mecanismos que descrevam adequadamente a reação de PROX-CO, na presença de grande quantidade de hidrogênio, sobre diferentes catalisadores. Aparentemente, as tentativas iniciaram-se em 1993, através dos trabalhos de HARUTA e colaboradores, que descreveram o mecanismo apresentado na Figura 1, que serviu como base para outras propostas sugeridas nos dias atuais, apesar destes autores não considerarem a presença da molécula de hidrogênio.
Figura 1 - Mecanismo sugerido por Haruta e colaboradores para a reação de PROX-CO

$$CO(g) + Sa \xrightarrow{\leftarrow} CO_{ads} - Sa \qquad S_a : sítios de adsorção de ouro Eq. (3.11)$$

$$0_2(g) + S_0 + e^- \longrightarrow 0_{ads} - S_0$$
 S_0 : sítios de adsorção do óxido metálico Eq. (3.12)
k₂

$$CO_{ads}-Sa + O_{2ads}-So \longrightarrow k_3 So = 0 + Sa + e^-$$
 Eq. (3.13)

$$CO_{ads}-Sa + So = 0 - 2CO_2(g) + Sa + So = Eq. (3.14)$$

Fonte: Adaptado de HARUTA et al., 1993

Segundo os autores, em seus estudos com catalisadores de ouro suportados em óxido de titânio e óxido de ferro, encontrava-se diferentes sítios de adsorção para as moléculas de CO e O_2 . As moléculas de CO seriam adsorvidas sobre os sítios das partículas de ouro, formando uma espécie intermediária, como representado pela Equação 3.11 na Figura 1, enquanto as moléculas de oxigênio seriam adsorvidas sobre o óxido metálico, formando um outro intermediário, como mostra a Equação 3.12. As duas espécies adsorvidas reagiram entre si para formar espécies carbonadas bi dentadas (Equação 3.13), que foram decompostas para formação do dióxido de carbono (Equação 3.14). Nas equações descritas pelos autores, S_a representava os sítios de adsorção sobre as partículas metálicas de ouro e S_o os sítios de adsorção sobre os óxidos metálicos.

LIU, K. et al. (2012) realizaram uma revisão de literatura, na qual buscaram descrever os avanços no desenvolvimento de catalisadores de metal nobre do grupo da platina³ (PGM do inglês, *platinum group metals*) para a reação PROX-CO, incluindo os mecanismos de reação e cinética mais aceitos para sistemas catalíticos promovidos ou não.

Segundo os autores, para a reação de PROX-CO em geral, assume-se que na presença de catalisadores suportados em óxidos não redutíveis de metais nobre do grupo da platina, quando não promovidos, o mecanismo que rege a reação é o competitivo de Langmuir-Hinshelwood e se dá pela adsorção competitiva entre as moléculas de CO, O_2 e H_2 nos mesmos sítios ativos do metal nobre, como ilustrado na Figura 2. Para baixas

³ Os metais do grupo da platina (PGMs) incluem os elementos de metal de transição Irídio (Ir), Ósmio (Os), Paládio (Pd), Platina (Pt), Ródio (Rh) e Rutênio (Ru), são quimicamente, fisicamente e anatomicamente semelhantes. Excepcionalmente raros, os seis metais ocorrem naturalmente nos mesmos minérios. Eles são altamente duráveis e, devido ao seu alto valor, muitas vezes são reciclados (fonte: <<u>http://www.platinum.matthey.com/about-pgm</u>>. Acesso em 29 Abril 2019).

temperaturas, a superfície é coberta predominantemente por CO adsorvido, enquanto o O_2 e H_2 podem ser adsorvidos a altas temperaturas e somente quando a dessorção de CO começa a ocorrer, como ilustrado na Figura 2. Sendo assim, a dessorção de CO a partir da superfície ou a adsorção de O_2 é proposta como a etapa limitante da reação.

Figura 2 – Mecanismo competitivo de Langmuir-Hinshelwood na reação de PROX-CO para catalisadores de PMG não promovidos



Fonte: Adaptado de LIU, K. et al., 2012.

LIU, K. e colaboradores identificaram que vários trabalhos na literatura descrevem que a cinética da reação PROX-CO sobre os catalisadores de metais nobres suportados por Al_2O_3 pode ser expressa por uma simples taxa de reação descrita na Equação 3.15:

em que r representa a taxa de reação; A é o fator exponencial; Ea é a energia de ativação; e α e β são as ordens de reação para as pressões parciais de CO e O₂, respectivamente.

A energia de ativação aparentemente encontra-se na faixa de 70-100 kJ/mol a temperaturas de até 200 °C, aumentando para mais altas temperaturas e pressões parciais de CO. As ordens de reação são negativas para a pressão parcial de CO e positivas para a pressão parcial de oxigênio, respectivamente. Essas cinéticas são consistentes com o mecanismo de reação de Langmuir-Hinshelwood, para uma superfície predominantemente coberta de CO adsorvido.

O mecanismo de reação de Langmuir-Hinshelwood descreve bem a baixa atividade de metais nobres a baixas temperaturas e esse comportamento é associado ao efeito inibidor da camada de CO adsorvido sobre a adsorção de O₂. Com o aumento da temperatura, inicia-se a dessorção de CO para que O_2 possa ser adsorvido e ativado na superfície do catalisador. Portanto, para atingir o objetivo de remover CO numa corrente rica em H₂, é primordial enfraquecer a adsorção de CO na superfície dos sítios ativos (LIU, K. et al., 2012).

Existem várias abordagens para enfraquecer a adsorção do CO. Por exemplo, nos estudos de KIM e colaboradores (2010), com catalisadores de Ru suportados em diferentes fases cristalinas de óxidos alumínio, foi observado que ao alterarem a fase cristalina de gama alumina (γ -Al₂O₃) para a fase alfa (α -Al₂O₃), a adsorção CO sobre o catalisador suportado de Ru foi muito enfraquecida, o que resultou numa maior atividade de oxidação de CO para o sólido Ru/ α -Al₂O₃ entre os catalisadores testados, especialmente a baixas temperaturas e independentemente da presença de H₂. Isto possibilitou a remoção de alta concentração CO presente no gás reagente para níveis abaixo de 10 ppm, mesmo na presença de H₂O e CO₂ e numa ampla faixa de temperatura.

A Figura 3 apresenta o mecanismo de reação não-competitivo de Langmuir-Hinshelwood e o de Mars-van Krevelen, que são os mais largamente aceitos para os catalisadores PGM suportados em óxidos redutíveis, promovidos ou contendo uma segunda fase ativa para adsorção dissociativa das moléculas de oxigênio (DERROUCHE e BIANCHI, 2005; POZDNYAKOVA et al., 2006a e 2006b; POLSTER et al., 2010; LIU, K. et al., 2012, PRINS 2018).

Figura 3 – Mecanismo para a reação de PROX-CO para catalisadores PGM promovidos: (a) não-competitivo de Langmuir-Hinshelwood e (b) Mars-van Krevelen



Fonte: Adaptado de LIU, K. et al., 2012.

O mecanismo não-competitivo de Langmuir-Hinshelwood descreve que o CO adsorvido nos sítios ativos do metal nobre reage com o oxigênio que foi adsorvido e dissociado por um segundo sítio ativo (Figura 3a) ou fornecido por um óxido metálico (MO_x) na interface do metal nobre e o MO_x, consequentemente, a adsorção e ativação das moléculas de O_2 não é mais a etapa limitante da reação. A cinética da reação de PROX-CO sobre esse tipo de catalisador pode também ser expressa pela mesma lei de velocidade e a taxa da reação é a mesma representada na Equação 3.15. Nesse mecanismo, a energia de ativação mostrou-se menor que no caso dos catalisadores monometálicos, entre 5-44 kJ/mol (LIU, K. et al., 2012).

O mecanismo de Mars-van Krevelen ou mecanismo redox é também proposto para explicar a reação de PROX-CO sobre catalisadores PMG promovidos ou suportados em óxidos com propriedades redox, uma vez que o óxido metálico é facilmente reduzido na temperatura de reação com ajuda do catalisador PGM. Este mecanismo prevê que o oxigênio na superfície da rede do MO_x participa diretamente na reação de oxidação do CO, como esquematizado na Figura 3b (POLSTER et al., 2010; LIU, K. et al., 2012, PRINS 2019).

WOOTSCH et al. (2004), sugeriram em seus trabalhos com catalisador de $Pt/Ce_xZr_{x-1}O_2$ a existência de quatro mecanismos atuando durante a reação de PROX-CO, sendo eles: (i) o mecanismo competitivo de Langmuir-Hinshelwood sobre as partículas de Pt, (ii) o mecanismo não-competitivo de Langmuir-Hinshelwood, acontecendo sobre a interface da Pt e do suporte $Ce_xZr_{x-1}O_2$, que foi predominante entre 90 °C – 130 °C, (iii) oxidação do hidrogênio ocorrendo na superfície do suporte e (iv) a reação de *shift*, favorecida em altas temperaturas.

Um exemplo do mecanismo de Mars-van Krevelen foi proposto por HUANG, Y. et al. (2008) usando um catalisador Ir/CeO₂, em que o irídio é incorporado na matriz de céria através da reação redox entre Ce³⁺ e Ir⁴⁺, que ocorreu durante a preparação do catalisador via co-precipitação. O irídio interage fortemente com o suporte da céria, podendo enfraquecer as ligações Ce-O da superfície e facilitando a formação de mais oxigênio redutível. Durante a oxidação, o CO interage com os átomos de oxigênio da superfície da céria, criando vacâncias de oxigênio. Por sua vez, o oxigênio presente na fase gasosa, irá adsorver nas vacâncias da céria e será ativado pelo meio rico em elétrons, criando pelas vacâncias, portanto, o papel do oxigênio na fase gasosa é limitado à regeneração dos sítios reduzidos da céria.

Assim, o oxigênio ativado reage com o CO para forma uma espécie de carbonato, que decompõe para liberar CO_2 e restaurar a vacância de oxigênio. Esta proposta de mecanismo indica que o ciclo catalítico a partir de CO para CO_2 é completado sem direta participação do metal nobre, ou seja, o Ir participa da reação apenas auxiliando a redução do suporte óxido.

POLSTER e colaboradores (2010) estudaram os mecanismos envolvidos na reação de PROX-CO sob catalisadores de Pt/CeO₂. Segundo os autores, os estudos cinéticos confirmaram que a oxidação do CO e H₂ são explicadas pelos mecanismos de Langmuir-Hinshelwood e Mars-van Krevelen, que ocorrem em paralelo. Enquanto o mecanismo de Langmuir-Hinshelwood é dominante para a oxidação de CO e H₂ a baixas coberturas de CO, para altas coberturas de CO, o mecanismo redox de Mars-van Krevelen rege a reação de oxidação do CO, que ocorre nos sítios de interface Pt-O-Ce.

SAAVEDRA et al. (2016) descreveram em seus trabalhos com catalisadores de ouro suportado em óxido de titânio, que a reação de PROX-CO na presença de uma corrente rica de H₂ é governada por um mecanismo no qual a água age como co-catalisador para formação das espécies ativas Au-OOH, que irão reagir com as espécies de CO adsorvidas sobre os sítios de ouro. Segundo os autores, nos testes em condições de composição de gás seco, o sistema catalítico oxida H₂ para gerar água que atua como co-catalisador, para formar as espécies de Au-OOH, necessário para oxidação do CO. Como a quantidade de água no suporte é governada por equilíbrio de adsorção-dessorção e o fluxo de gás constantemente remove a água da superfície do catalisador, o catalisador deve constantemente oxidar H_2 para manter água adsorvida no suporte. Assim, com água insuficiente na reação, nem alta atividade tampouco seletividade é alcançada nesse tipo de sistema. Por outro lado, quando os testes catalíticos são conduzidos na presença de excesso de água, introduzida externamente, a ativação do hidrogênio não é requerida para atingir altas atividades na oxidação do CO, porque as espécies ativas Au-OOH são derivadas do O₂ e H₂O, propondo também que o mecanismo não requer a participação do oxigênio do suporte.

Diante das diferentes rotas descritas na literatura para a reação de PROX-CO, deve-se manter em mente que vários tipos de mecanismos podem atuar juntos para um mesmo sistema catalítico, dependendo das condições de reação, particularmente do catalisador e da temperatura. Além disso, a presença de CO_2 e H_2O pode direcionar a reação para diferentes níveis de atividade, dependendo do sistema catalítico empregado.

3.4 Catalisadores para a Reação de PROX-CO

Com foco na purificação de hidrogênio e considerando os mecanismos propostos para a reação de oxidação preferencial de CO, os catalisadores ideias são aqueles que apresentam alta atividade na oxidação do CO, reduzindo-o para níveis menores que 100 ppm, sem que o hidrogênio seja consumido, isto é, apresentem alta seletividade para CO_2 (≥ 50 %), operando em condições de temperatura abaixo de 200 °C.

Além disso, os sistemas catalíticos devem apresentar elevada resistência à desativação na presença de água e dióxido de carbono, que normalmente estão presentes como impurezas na corrente de H_2 . Os catalisadores mais ativos e constantemente estudados para a reação de PROX-CO são formulados a partir de uma diversidade muito grande de combinações entre seus componentes, normalmente classificadas conforme o grupo de metais a que pertence (LIU, K. et al., 2012).

Há os catalisadores baseados em ouro suportados em um ou dois óxidos, tais como de magnésio, alumínio, titânio, ferro, estanho, níquel e manganês (HUANG, S. et al., 2009). Os pertencentes ao grupo da platina suportados em óxidos inertes ou ativos e promovidos com metais redutíveis (POZDNYAKOVA et al., 2006a e 2006b; POLSTER et al., 2010; KIM et al., 2010; BOKHOVEN et al., 2014). Há também os sistemas bimetálicos, como por exemplo, os catalisadores de Pt-Sn e outros sistemas de metais não nobres, como àqueles contendo cobre, ferro, manganês e níquel, sozinhos ou combinados (SCHUBERT et al., 2001; UYSAL et al., 2006; ZHANG, H. et al., 2016; LOPEZ et al., 2016; PAZ et al., 2017; EROPAK et al., 2017; CAO et al., 2019).

A Figura 4 apresenta uma comparação conceitual do desempenho catalítico para diversos catalisadores aplicados à reação de oxidação preferencial do monóxido de carbono em função da temperatura de operação. Figura 4 – Ilustração conceitual da atividade catalítica em função da temperatura de operação para diferentes tipos de catalisadores na reação de PROX-CO



Fonte: Adaptado de LIU, K. et al., 2012

Os catalisadores de ouro suportados apresentam-se bastante ativos quando operados a baixas temperaturas. Por outro lado, a literatura tem demonstrado que poucos são os sistemas catalíticos que apresentam habilidade para remover CO abaixo de 100 ppm quando submetidos a temperaturas de reação superiores a 80 °C. Esta dificuldade apresentada é devida ao aumento da oxidação competitiva do hidrogênio e desativação do catalisador ao longo do tempo de operação (SCHUBERT et al., 2001; HUANG, S. et al., 2009; LIU, K., 2012; MAEDA et al., et al., 2014; SAAVEDRA et al., 2016).

Em contrapartida, os catalisadores de cobre, principalmente aqueles suportados em óxidos de cério e ferro, apresentam-se bastante promissores, não somente pelo baixo custo quando comparados aos de ouro ou do grupo da platina, mas pela alta atividade para operações em temperaturas na faixa de 100 a 140 °C (LOU, et al., 2017). Como desvantagem, esses catalisadores perdem atividade na presença de vapor e CO_2 , além de serem inativos a baixas temperaturas (HUANG, S. et al., 2009; MARCIEL et al., 2012; LIU, K. et al., 2012; LOU e LIU, 2017).

Os catalisadores suportados pertencentes ao grupo da platina são aqueles que têm despertado maior interesse em pesquisas e os melhores candidatos para a reação de PROX-CO, uma vez que apresentam desempenho catalítico numa ampla faixa de temperatura, como ilustrado na Figura 4. Particularmente, àqueles promovidos e suportados em óxidos redutíveis se destacam, pois apresentam elevada atividade intrínseca numa faixa de temperatura entre 60 °C – 150 °C (LOPEZ et al., 2016; POZDNYAKOVA et al., 2006a, SCHUBERT et al., 2001; OH et al., 1993, CAO et al., 2019).

O primeiro sistema catalítico comercial baseado em metal nobre aplicado à reação de PROX foi produzido pela empresa *Engelhard*, que depositou sua patente nos anos 60 (LIU, K. et al., 2012). A empresa desenvolveu um catalisador de Pt suportado em gama alumina, ativo na purificação de hidrogênio destinado à síntese de amônia.

Os colaboradores da *Engelhard*, BROWN et al. (1960), propuseram um processo no qual a reação de PROX-CO mostrou-se a alternativa mais eficiente e econômica na remoção de CO em plantas de amônia. Segundo os autores, o processo oferecido era eficiente para oxidação catalítica de 2,5 % de CO presente de uma corrente de hidrogênio. As perdas de hidrogênio eram compensadas pelo ganho na concentração de nitrogênio pelo uso do oxigênio do ar, o que em termos econômicos já justificava o emprego da reação de PROX-CO em relação à reação de metanação de CO.

Catalisadores monometálicos suportados de platina, rutênio ou ródio foram testados e apresentaram boa atividade na reação de PROX-CO, sendo a platina o metal mais eficiente, pois foi capaz de reduzir os teores de CO para níveis inferiores à 10 ppm. O sucesso do processo foi comprovado através de ensaios com o catalisador de Pt suportado em alumina, que foi instalado em uma unidade piloto montada na planta de síntese de amônia, operando na faixa de temperatura de 120 °C a 160 °C, empregando 0,5 a 2 mols de O₂ por mol de CO. O processo consistia no uso de dois reatores destinados a reação de PROX-CO, o primeiro posicionado na unidade de reforma a vapor, após os leitos do *shift*, e um segundo reator, instalado na unidade de síntese de amônia. Com o emprego desse processo, a empresa também demonstrou uma redução de custos de operação e investimentos.

Em 1993, OH e SINKEVITCH desenvolveram diversos catalisadores de metais nobre do grupo da platina suportados em alumina, ativos para purificação de hidrogênio via reação de PROX-CO, especialmente destinados à aplicação em células a combustível. Os autores relataram rutênio como o mais ativo, seguindo por ródio, platina e paládio.

Em particular, os catalisadores de platina levam a conversões de monóxido de carbono superiores a 80 % e seletividades superiores a 60 %, em temperaturas que variam

entre 60 °C e 200 °C. Esses catalisadores também demonstram elevada resistência à presença de contaminantes como água e dióxido de carbono.

Uma desvantagem apresentada pelos catalisadores suportados de platina reside principalmente na forte adsorção do CO nos sítios metálicos, que inibe a adsorção e ativação das espécies de oxigênio. Isto significa que os catalisadores monometálicos de Pt apresentam baixa atividade catalítica em temperaturas abaixo de 100 °C, quando a Pt é o único sítio ativo para adsorção de CO e O_2 .

Diante deste contexto, diversos autores têm focado seus estudos no desenvolvimento de catalisadores de platina promovidos com diferentes metais ou óxidos metálicos, com o objetivo de enfraquecer a adsorção de CO sobre os sítios metálicos e ao mesmo tempo ativar as moléculas de oxigênio, de modo que a reação possa ser processada em baixas temperaturas (≤ 80 °C), requerimento para aplicações em células a combustível.

Dentre as diversas opções para adição de um segundo metal ou emprego de promotores, destacam-se os metais alcalinos, o ferro, o estanho, metais nobres como rutênio e paládio (SCHUBERT et al., 2001; JIANG et al., 2004; POZDNYAKOVA et al., 2006b; UYSAL et al., 2006; KIM et al., 2010; ZHANG, H. et al., 2016; LOPEZ, et al., 2016; LOU et al., 2017).

Além disso, no desenvolvimento de novos sistemas catalíticos, busca-se entender o papel do suporte na atividade dos catalisadores aplicados na reação de PROX-CO. Muitos autores descrevem que a influência do suporte está relacionada principalmente às suas propriedades redox e elevada capacidade de fornecer espécies de oxigênio ativas à reação.

Nesse cenário, estudos empregando óxido de cério como suporte para os catalisadores destinados à reação de PROX-CO têm mostrado que suas propriedades redox e a alta mobilidade de oxigênio são também responsáveis pelo aumento no desempenho dos catalisadores, uma vez que são formados sítios adicionais gerados pela vacância de oxigênio, na interface dos óxidos metálicos. A estrutura da céria do tipo fluorita tem sido reportada como a espécie responsável pela mobilidade do oxigênio (POSTER et al., 2010; LÓPEZ-CARTES et al., 2012; BOKHOVEN et al., 2014; VECCHIETTI et al., 2014; PAZ et al., 2017).

Em 2004, MARIÑO e colaboradores estudaram o papel dos suportes óxidos CeO₂-ZrO₂, SiO₂-Al₂O₃, La₂O₃ e MgO nos catalisadores contendo platina, irídio ou paládio destinados à reação de PROX-CO em temperaturas abaixo de 100 °C. Os autores observaram que apesar da platina encontrar-se mais dispersa nos suportes ácidos, ela foi

mais ativa nos suportes básicos. Além disso, a capacidade do catalisador de converter monóxido de carbono foi relacionada com a sua capacidade de ativação do oxigênio. Desta forma, o catalisador mais ativo foi aquele de Pt suportado no óxido básico descrito como $Ce_{0,15}Zr_{0,85}O_2$, que apresentou elevada capacidade em fornecer espécies de oxigênio ativas à reação.

POZDNYAKOVA et al. (2006a) descreveram o papel do óxido de cério empregado como suporte de catalisadores de platina destinado à reação de oxidação preferencial do CO. Em seus estudos, aplicaram as técnicas de XPS, espectroscopia fotoeletrônica por raios X (do inglês X-ray photoelectron spectroscopy) em alta pressão, HRTEM (microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução ou no inglês high-resolution transmission electron microscopy) e testes catalíticos com a técnica de DRIFTS in situ (espectroscopia por refletância difusa no infravermelho médio com transformada de Fourier, no inglês diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy). Os autores concluíram que a reação de PROX-CO sobre catalisadores de Pt suportados em céria foi governada pelo mecanismo não-competitivo de Langmuir-Hinshelwood, que envolve a ativação do CO nas partículas de platina e sua reação com oxigênio, que foi ativado na superfície da céria, na interface metal/óxido, a baixas temperaturas, entre 90 °C e 150 °C. Ainda segundo os autores, como o óxido de cério tem elevada capacidade para estocagem de oxigênio, como suporte catalítico ele pôde promover a oxidação do CO, mesmo sob condições de baixa concentração de oxigênio.

3.4.1 Óxido de Cério

O dióxido de cério, também conhecido como céria (CeO₂), é um material que tem atraído bastante atenção devido à sua ampla gama de aplicações em diferentes áreas, incluindo a catálise, como eletrólito sólido em células a combustível, no setor automobilístico, como aditivo nos chamados catalisadores de três vias⁴ para eliminação de gases tóxicos dos motores a combustão, uso em materiais cerâmicos avançados, dentre outros (O'CONNELL et al., 2000; DAI et al., 2012; DAHLE e ARAI, 2015).

A céria é um sólido iônico não estequiométrico, de coloração branca, amarelada ou acastanhada, dependendo da pureza. Sua estrutura cristalina apresenta empacotamento cúbico de face centrada, do tipo fluorita, com estrutura variável do tipo

⁴ Um catalisador de três vias é um catalisador que, simultaneamente, oxida o monóxido de carbono (CO) e os hidrocarbonetos (HC) à dióxido de carbono e água, enquanto reduz os óxidos de nitrogênio (NO_x) em N₂. Opera num conversor de estágio único, num circuito fechado, com um sensor de oxigênio para regular a entrada de ar/combustível no motor (RANGEL e CARVALHO, 2003).

 CeO_x , na qual os cátions Ce^{+4} estão cercados por oito ânions O^{-2} que formam os vértices do cubo (ZHOU, 2015; DAHLE e ARAI, 2015).

O óxido de cério na estrutura cúbica fluorita apresenta principalmente os planos de baixo índice, (100), (110) e (111) por serem termodinamicamente mais estáveis. Os planos (100) são os menos estáveis, no entanto, podem ser estabilizados pelos defeitos ou pela presença de espécies compensadoras de carga, como ligantes ou surfactantes. No caso dos planos (110), esses são considerados de carga neutra com proporções estequiométricas de ânions e cátions, enquanto os planos (111) são calculados como mais estáveis, pois possuem superfície estequiométrica sob condições ricas em oxigênio (KULLGREN, 2012; WANG, S. et al., 2013; ZHOU, 2015).

Na área da catálise, a céria tem sido amplamente estudada como catalisador, promotor ou suporte, dependendo da reação, principalmente devido a presença de vacâncias originadas de seus defeitos cristalinos intrínsecos, vinculados às suas propriedades redox e responsáveis pela habilidade deste óxido para estocagem de oxigênio. Além disso, a céria possui alta estabilidade térmica e química (KULLGREN, 2012).

Os defeitos intrínsecos estão presentes devido à ocupação alternativa e ausência do cátion cério nos oito sítios de coordenação. A literatura tem indicado que há três tipos diferentes de defeitos observados na céria, sendo os defeitos de Schottky, de Frenkel (cátion) e os defeitos anti-Frenkel (ânion) (KULLGREN 2012; PAIER et al., 2013; ZHOU, 2015).

O defeito de Schottky se forma quando íons com cargas opostas deixam seus locais na rede cristalina, criando pares de vacâncias e essas vagas são estequiométricas para manter a neutralidade no sólido iônico. O defeito de Frenkel ou intersticial é o mais comum e se forma quando um átomo ou íon deixa seu lugar na rede e passa a ocupar um sítio intersticial em um local próximo, criando uma vacância no sítio original. No entanto, na céria do tipo fluorita, o defeito de Frenkel do tipo ânion intersticial é energeticamente mais favorecido, isto porque o íon O⁻² apresenta número de coordenação menor em relação ao cátion, além da presença de sítios cúbicos vazios disponíveis para a acomodação dos ânions.

Esta formação de vacâncias de oxigênio na céria tem papel importante nas reações de oxidação, incluindo a oxidação do CO e está associada ao ciclo redox entre os estados de oxidação +3 e +4 do cério, de acordo com a atmosfera em que o sólido encontra-se submetido, se redutora ou oxidante.

Em atmosfera redutora, a céria possui capacidade de liberar oxigênio para o meio, gerando vacâncias em sua rede cristalina e reduzindo o íon Ce^{+4} à Ce^{+3} . Em atmosfera oxidante, estoca oxigênio na sua rede cristalina, sendo novamente oxidado a Ce^{+4} . Como o custo energético para formar a vacância de oxigênio na céria é relativamente baixo, o óxido de cério torna-se um interessante candidato para emprego como suporte catalítico ativo na oxidação do CO via mecanismo de Mars-van Krevelen, visto que o oxigênio é mais facilmente capaz de se movimentar no cristal, permitindo reações de oxidação e redução de moléculas na superfície do cristal (SAYLE et al., 1994; LAWRENCE et al., 2011; PAIER et al., 2013).

Adicionalmente, a presença da céria em catalisadores suportados contendo nanopartículas de Pt, pode ainda modificar as propriedades eletrônicas e a interação metal/suporte, aumentar a dispersão metálica e dificultar os processos de sinterização das nanopartículas do metal nobre, afetando positivamente a atividade catalítica.

PENG, R. e colaboradores (2016) elucidaram o efeito da presença de nanotubos, nanopartículas ou nanocubos de céria, respectivamente com facetas expostas predominantemente de {110}, {111} e {100}, na atividade de catalisadores de Pt suportado em céria, empregados na reação de oxidação do tolueno e observaram forte dependência da atividade catalítica com a morfologia do suporte. Segundo os autores, o catalisador de Pt suportado em nanotubos de céria com facetas expostas {110} apresentou maior atividade catalítica devido a melhor redutibilidade e maior concentração de vacâncias de oxigênio em sua superfície. Adicionalmente, observaram que estas vacâncias de superfície controlavam a taxa de reação, que se processou pelo mecanismo de Mars-van Krevelen.

Mais recentemente em 2018, esses autores investigaram o efeito do tamanho das nanopartículas de Pt, variando entre 1,3 nm a 2,5 nm, depositadas em nonotubos de céria, na atividade catalítica da reação de oxidação do tolueno. Observaram que à medida que o tamanho da partícula de Pt aumentou, sua dispersão diminuiu, enquanto aumentou a quantidade de ligações de Pt-O-Ce, Ce⁺³ e vacâncias de oxigênio na superfície da céria. A melhor atividade catalítica foi observada para o sólido com menor teor metálico e este comportamento foi justificado pelo equilíbrio entre a dispersão de Pt e a concentração de vacância de oxigênio na superfície do sólido.

BECK e seus colaboradores (2018) realizaram um estudo para entender o efeito do tamanho dos cristais de ouro e sua interação com os suportes CeO₂, óxido de zinco (ZnO) e Al₂O₃ na atividade catalítica da reação de PROX-CO. Os resultados obtidos

revelaram o catalisador de Au suportado em céria como muito mais ativo, enquanto os suportes ZnO e Al_2O_3 forneceram catalisadores com baixa atividade na oxidação do CO, independentemente do tamanho das nanopartículas de Au, indicando o papel crucial do suporte na reação de PROX-CO. Por outro lado, para o catalisador Au/CeO₂, os autores demonstraram que a formação dos sítios ativos de Au é fortemente dependente do suporte, levando à formação de proporções semelhantes de Au⁺/Au⁰ para partículas de Au entre 2 nm e 4 nm, sendo os sítios de Au na interface com o suporte os mais ativos para oxidação de CO. BECK et al. (2018) descreveram que o aumento da fração dos sítios de interface Au-céria levou aos melhores materiais para a reação de PROX-CO.

HAN et al. (2019) propuseram uma equação para descrever a cinética de crescimento de grãos de nanopartículas de CeO_2 , que foi empregada como suporte para catalisadores de Pt destinados à reação de PROX-CO. As nanopartículas de céria foram preparadas pela calcinação do nitrato de cério em diferentes temperaturas (entre 300 °C e 1000 °C) e em função do tempo.

O procedimento de síntese empregado resultou na formação da céria com estrutura cristalina do tipo fluorita, com tamanho de nanopartículas de CeO₂ variando entre 10 nm e 100 nm, diretamente relacionado com a temperatura de calcinação. Após impregnação incipiente da Pt nas nanopartículas de céria, os autores avaliaram a desempenho catalítico na reação de PROX-CO e observaram que o catalisador no qual as nanopartículas de céria foram sintetizadas na temperatura de 700 °C apresentou maior conversão de CO.

Os autores relacionaram a maior atividade catalítica ao tamanho dos cristais de céria (para esta amostra, encontrou-se valores próximos de 18 nm), correlacionado com a área superficial especifica e volume de poros da céria, alta concentração de espécies de oxigênio quimissorvido nesta superfície, que forneceu um meio rico em espécies ativas de oxigênio para oxidação do CO e a existência de uma forte interação entre as nanopartículas de Pt e a CeO₂.

Diante do exposto, fica claro o enorme potencial do óxido de cério para aplicação na catálise, notadamente seu uso como suporte para os catalisadores de Pt, dada suas propriedades redox, alta mobilidade de oxigênio na rede cristalina e afinidade por compostos contendo oxigênio.

3.5 Síntese de Catalisadores Suportados de Platina

Dentre as propriedades físico-químicas dos catalisadores contendo metal nobre destinados à reação de PROX-CO, a composição da superfície (natureza dos sítios ativos), quantidade de metal e tamanho das partículas metálicas são características que influenciam fortemente a atividade e seletividade catalítica. Portanto, o método de síntese do catalisador é responsável por alcançar as propriedades morfológicas desejáveis, e, consequentemente, direcionar o desempenho catalítico (YU et al., 2012).

Catalisadores de metais nobre do grupo da platina são produzidos por diferentes rotas de síntese para aplicações na reação de PROX-CO. No caso dos catalisadores de platina suportados em óxidos pré-formados, os métodos mais empregados são a impregnação direta de soluções de sais metálicos sobre o suporte de interesse e a deposição-precipitação (AYASTUY et al., 2006; YU et al., 2012; PAZ et al., 2017).

O método de impregnação direta pode ser realizado com excesso de solvente (impregnação úmida) ou em umidade incipiente (impregnação a seco). A impregnação utiliza uma solução do metal com concentração suficiente para atingir determinado teor metálico sobre o suporte, podendo variar o tempo, a temperatura e o pH para adsorção da fase ativa. Adicionalmente, etapas de lavagem, secagem, calcinação (etapa de oxidação) e de redução, (normalmente a altas temperaturas) para ativação do catalisador são necessárias. Esses métodos são os mais escolhidos devido ao baixo custo envolvido, além da possibilidade de aplicação em vários metais e suportes (YU et al., 2012; CARVALHO et al., 2018; MOHAMED et al., 2020).

No método de deposição por precipitação (DP), normalmente precipita-se o hidróxido do metal de interesse na superfície do suporte em condições específicas de temperatura e pH, seguido também pelas etapas de lavagem, secagem, calcinação e redução para obtenção da partícula metálica. Além disso, pode-se fazer uso de ureia na precipitação, que sob aquecimento e agitação constante, se decompõe, formando amônia em suspensão, causando uma co-precipitação preferencial de hidróxidos metálicos dentro dos poros do suporte.

O sucesso da síntese de catalisadores pelo método de precipitação-deposição sofre grande influência da natureza do suporte utilizado, sendo bastante apropriada para óxidos de magnésio, titânio, zircônio e cério, uma vez que esses suportes possuem ponto de carga zero (PZC do inglês *point of zero charge*)⁵ maior que cinco. Portanto, não funciona bem quando se utiliza como suporte a sílica (PZC ~2), sílica-alumina (PZC ~1), óxido de tungstênio (PZC ~1) ou suportes do tipo carvão ativado (YU et al., 2012).

Todavia, as metodologias descritas acima dificilmente possibilitam um controle satisfatório da morfologia do sólido, produzindo normalmente partículas metálicas grandes, aglomeradas, com baixa interface metal-suporte, resultando em catalisadores pouco ativos, exceto em alguns casos nos quais tem-se cargas metálicas muito baixas.

Na reação de PROX-CO, os catalisadores mais ativos são aqueles que apresentam tamanho de partículas em dimensões nanométricas, uma vez que a maioria da superfície da partícula estaria disponível para a reação.

Nesse caso, o desenvolvimento de métodos mais sofisticados de síntese, que permitam um controle extra sobre os processos para obtenção de nanopartículas com tamanho, forma e composição bem-definidas é extremamente importante para produção de catalisadores ativos, seletivos e de elevada vida útil, destinados à oxidação preferencial do monóxido de carbono.

A literatura tem feito o uso de técnicas mais avançadas para a síntese de catalisadores de platina em tamanho nanométrico, com geometrias em diferentes formas, tais como esferas, planos, fios, cubos, estrutura casca-caroço (do inglês *core-shell*), destacando-se o método de deposição química a vapor, deposição física a vapor, método coloidal (método de Bönnemann), uso de aglomerados (*clusters*) para obtenção das nanopartículas, processos fotoquímicos, processos eletroquímicos, sonoquímicos e processo poliol (SPINACÉ et al., 2004; YU et al., 2012; RICO-FRANCÉS et al., 2017). No entanto, muitos desses métodos apresentam custo elevado, necessitam de altas temperaturas para remoção de agentes surfactantes utilizados nas sínteses, levando a aglomeração e crescimento desordenado das nanopartículas ou mostram-se pouco adequados economicamente para utilização em escala industrial.

⁵ O ponto de carga zero é definido como sendo o pH em que a superfície do sólido possui carga neutra. Em meios ácidos, uma partícula carregada positivamente é envolvida por ânions compensadores para que atinja a neutralidade elétrica. Nesta situação, a partícula comporta-se como permutadora de ânions. Em meios básicos, o fenômeno inverso ocorre. A partícula carregada negativamente é envolvida por cátions (QUEIROZ, 2014).

Dentro deste contexto, um método promissor amplamente utilizado para preparação de eletrocatalisadores para célula a combustível, mas que ainda não está relatado na literatura como método de preparo de catalisadores empregados na reação de PROX-CO, é o método de redução por álcool.

Esse método, inicialmente desenvolvido por Toshima e Yonezawa (SPINACÉ et al., 2004) consiste na preparação de dispersões coloidais de nanopartículas, apresentando tamanho e distribuição bem uniformes. Nesse método, o refluxo de uma solução alcoólica contendo o íon metálico na presença de um agente estabilizante, normalmente um polímero, fornece dispersões coloidais homogêneas das nanopartículas correspondentes. O álcool funciona como solvente e agente redutor, sendo oxidado a aldeídos e cetonas, conforme mostra a Equação 3.16.

$$H_2PtCl_6 + C_2H_6O_2 \leftrightarrow Pt^0 + 2CH_2O + 6HCl$$
 Eq. (3.16)

Esse método apresenta as seguintes vantagens:

- i) o procedimento é muito simples e reprodutível;
- ii) as nanopartículas obtidas são pequenas e apresentam-se bem distribuídas;
- iii) o tamanho das nanopartículas pode ser controlado alterando as condições de preparação, como escolha do álcool, temperatura de redução, quantidade e variedade do agente estabilizante, concentração do íon metálico e uso de aditivos;
- iv) as dispersões coloidais das nanopartículas apresentam alta atividade catalítica e
- v) as dispersões obtidas são bastante estáveis.

Uma desvantagem do método está na remoção do agente estabilizante, que é normalmente realizada em altas temperaturas, podendo ocasionar aglomeração das nanopartículas.

No IPEN, esse método foi modificado com o objetivo de se obter nanopartículas metálicas suportadas em uma única etapa de síntese, sem a necessidade do uso do agente estabilizante. No método de redução por álcool modificado (MRA), os íons metálicos de platina são colocados sob refluxo e reduzidos na presença do poliol etileno glicol. O etileno glicol atua como agente redutor, sendo oxidado *in situ* a hidroxiacetato de metila (glicolato de metila).

Segundo LEE e colaboradores (2012), a preparação de eletrocatalisadores a base de Pt via método com redução em meio líquido através de um poliol, o glicolato

produzido a partir da oxidação do etileno glicol atua como um estabilizador para coloides de metal, obtendo partículas de Pt bem dispersas.

No método de síntese proposto no presente trabalho, os produtos formados da oxidação do etileno glicol e o ácido clorídrico são removidos durante a etapa de lavagem do precursor metálico. O sólido obtido é posteriormente seco em temperaturas inferiores a 100 °C, evitando desta forma, etapas de calcinação a altas temperaturas. Além disso, através desse método, é possível obter nanopartículas metálicas de Pt na faixa de 2 a 4 nanômetros bem dispersas sobre o suporte (SPINACÉ et al., 2005).

Desta maneira, a preparação via redução por álcool de catalisadores suportados de Pt ou sistemas contendo esse metal parece abrir a porta para uma nova família de catalisadores altamente ativos e adequados para as reações de PROX-CO. Catalisadores de platina promovidos com óxidos de ferro, estanho e rutênio também têm se mostrado promissores, pois podem favorecer a adsorção e dissociação das moléculas de oxigênio e ao mesmo tempo, enfraquecer a forte interação das moléculas de CO sobre os sítios de platina.

Assim, o presente trabalho apresenta o desenvolvimento de catalisadores de platina suportados em céria e platina combinada com outros metais, tais como ferro, estanho e rutênio suportados em óxido de cério, preparados de maneira simples, empregando o método de redução por álcool e destinados à reação de PROX-CO.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

O trabalho desenvolvido envolveu a preparação e a caracterização de catalisadores destinados à reação de oxidação preferencial de CO em misturas ricas em hidrogênio. Os sistemas catalíticos compreenderam os catalisadores suportados em óxido de céria, sendo os monometálicos contendo platina com fração mássica de 0,5 %, 1 % e 5 % e os sistemas bimetálicos compreendidos por platina-ferro, platina-estanho e platina rutênio, para os quais a concentração de Pt variou entre 1 %m e 0,5 %m, enquanto para o segundo metal, as concentrações variaram entre 0,1 %m e 5 %m, dependendo do sistema catalítico preparado.

A descrição detalhada das condições empregadas na preparação dos catalisadores, bem como as suas composições químicas, está apresentada no capítulo correspondente à cada sistema catalítico desenvolvido. O presente capítulo limita-se a descrever, de maneira geral, o método de síntese empregado e os procedimentos experimentais utilizados.

4.1 Materiais

A Tabela 2 exibe os materiais utilizados na síntese dos catalisadores estudados.

Materiais		Fabricante	Pureza
Platina (Pt)	Ácido hexacloroplatínico hexahidratado (H ₂ PtCl ₆ .(H ₂ O) ₆)	Sigma-Aldrich	37,5 %m em Pt
Estanho (Sn)	Cloreto de estanho dihidratado (SnCl ₂ .2H ₂ O)	Sigma-Aldrich	99,99 %
Ferro (Fe)	Cloreto ferroso hexahidratado (FeCl ₃ .6H ₂ O)	Synth	P.A.
Rutênio (Ru)	Cloreto de rutênio trihidratado (RuCl ₃ .3H ₂ O)	Sigma-Aldrich	38 %m em Ru
CeO ₂	Óxido de cério com tamanho de partículas $\leq 25 \text{ nm} (\text{método BET}^6)$	Sigma-Aldrich	P.A.
Etileno Glicol	Etileno glicol (C ₂ H ₆ O ₂)	Dinâmica Química	P.A.
КОН	Hidróxido de potássio	Sigma-Aldrich	P.A.

Tabela 2 – Materiais empregados na síntese dos catalisadores

Fonte: Autoria própria

⁶ Tamanho de partículas medido pela técnica de BET, conforme informado na ficha de especificação do reagente fornecido pela Sigma-Aldrich.

O sal do ácido hexacloroplatínico foi dissolvido em água destilada para obter uma solução na concentração de 50 g/L. Um volume desta solução precursora foi determinado para obter o teor mássico metálico desejado. O etileno glicol foi utilizado como agente redutor na síntese dos catalisadores e para cada síntese, preparou-se um grama de catalisador.

O suporte céria foi analisado pela técnica de adsorção de nitrogênio, empregando o método de BET⁷, obtendo-se área superficial específica de 42 m².g⁻¹. No presente estudo, a adsorção de N₂ foi realizada para pressões relativas (P/P₀) na faixa de 0,04 até 1,00 e a temperatura de -196 °C, com a dessorção realizada a 298 K (temperatura ambiente). As análises ocorreram em um aparelho TriStar Micromeritics, configurado para reportar os resultados segundo os métodos de B.E.T. Previamente à análise, a amostra foi secada a 200 °C, sob vácuo até 50 mTorr (0,05 Torr), com a finalidade de remover da superfície dos sólidos as impurezas fississorvidas. Para tanto, um aparelho preparador de amostra Vac Prep 061 LB Micromeritics foi utilizado.

4.2 Síntese dos Catalisadores via Método de Redução por Álcool

Os sistemas catalíticos monometálicos e bimetálicos foram sintetizados pelo método de redução por álcool, que consistiu em preparar uma solução no volume total de 50 mL, contendo etileno glicol (empregado como agente redutor) em água na proporção 3:1 em volume. Especificamente para o rutênio, utilizou-se somente etileno glicol, sem adição de água, correspondendo ao volume total de 50 mL do agente redutor.

Em um balão de fundo chato de 250 mL, foi adicionada a solução solvente EG/H₂O, seguida pela adição, nesta ordem, do sal precursor do segundo metal em estudo (quando presente), do suporte e do precursor metálico de Pt. A mistura resultante foi então submetida a banho ultrassônico por cinco minutos para completa homogeneização. Em seguida, a mistura foi imersa em um banho de óleo e mantida sob refluxo na temperatura de 150 °C, por duas horas, sob constante agitação magnética.

⁷ A área superficial específica de catalisadores é frequentemente determinada através de medidas de isotermas de adsorção. Tal isoterma é uma relação entre a quantidade de gás adsorvido por unidade de massa do sólido adsorvente, para uma dada temperatura, mantida constante e sob diferentes pressões ou concentrações do gás. Dentre os diferentes modelos que descrevem os tipos de isotermas existentes, bases gerais, é uma teoria matemática com o objetivo de descrever a adsorção física de moléculas de gás há a isoterma de B.E.T. (Brunauer, Emmett e Teller) ou Teoria de Adsorção Multimolecular, que em sobre uma superfície sólida e serve como base para medição de área superficial específica de um material (WEBB e ORR, 1997).

Decorrido o tempo de duas horas, a mistura foi resfriada para temperatura ambiente e submetida a ciclos de lavagem por centrifugação com água destilada para remoção dos íons cloretos e subprodutos de reação. A finalização do processo de lavagem se deu após teste qualitativo com nitrato de prata⁸ para determinação de íons cloreto apresentar resultado negativo. Em seguida, o sólido foi seco à temperatura de 358 K (85 °C) em estufa *overnight* (15 horas aproximadamente).

⁸ Teste qualitativo foi realizado com nitrato de prata: adicionou-se 5 mL do efluente de lavagem e aproximadamente 5 mg do sal nitrato de prata. A turbidez desta solução indica presença de íons cloreto.

4.3 Caracterização Físico-Química dos Catalisadores

O estudo científico de um catalisador envolve a determinação de uma série de propriedades que, além de orientar a própria escolha, permite prever o desempenho do sólido. Desta forma, é extremamente importante a caracterização de suportes e catalisadores através de diferentes técnicas, para o entendimento dos comportamentos catalíticos observados.

No presente trabalho, os catalisadores foram estudados através da técnica de espectroscopia dispersiva de raios X para caracterização química. As técnicas de difração de raios X e microscopia eletrônica de transmissão foram empregadas para estudar as propriedades estruturais e texturais dos catalisadores. A análise de redução à temperatura programada foi empregada para avaliar se o método de síntese empregado foi eficiente para reduzir as nanopartículas de platina, bem como observar a ocorrência de possíveis interações das fases ativas com o suporte.

Para determinação de carbono total foi empregada a técnica de combustão com oxigênio de alta pureza em forno de indução com detector de infravermelho. Nesse trabalho convencionou-se chamar esta análise de teor de carbono por LECO, como é conhecida no meio industrial.

4.3.1 Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X

A espectroscopia de energia dispersiva de raios X ou EDX (do inglês *Energy-dispersive X ray Spectroscopy*), é uma técnica utilizada para microanálise qualitativa e semiquantitativa de elementos químicos presentes na amostra, desde o carbono ao urânio, com limite de detecção em torno de 1 % em massa.

A análise por meio de EDX trabalha com o princípio de que a energia de um fóton está relacionada com a frequência de onda, segundo a relação de Planck. Assim, os fótons com energias correspondentes a todo o espectro de raios X atingem o detector do EDX. Sendo o processo de medida rápido, é possível analisar os comprimentos de onda simultaneamente. Apesar da eficiência na coleta de raios X nesse tipo de detector, uma janela de berílio com espessura de 8 µm, usada para isolar o cristal de detecção (geralmente de silício dopado com lítio), é suficiente para absorver praticamente todos raios X com energia abaixo de 0,75 keV, impossibilitando a análise de elementos com números atômicos menores que 10 (MONTEIRO, 2015).

Os sinais de raios X, característicos dos elementos que os gerou, propiciam informações qualitativas e semiquantitativas sobre a composição elementar da amostra analisada. Assim, nesse trabalho a espectroscopia de energia dispersiva de raios X foi utilizada com o objetivo de estimar a composição química dos catalisadores estudados. Para tanto, foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura da marca JEOL, modelo JSM-6010LA, com feixe de elétrons de 20 kV, equipado com detector de energia dispersiva de raios X, disponível no IPEN no CCCH (Centro de Células a Combustível e Hidrogênio). A amostra na forma de um pó fino foi colocada em um porta amostra do microscópio e analisada em quatro pontos distintos e aleatórios, para determinação de seus elementos. Os resultados apresentados referem-se a média dos dados obtidos entre esses quatro pontos.

4.3.2 Difração de Raios X

A difração de raios X (DRX) certamente é a técnica mais utilizada na caracterização de catalisadores, uma vez que permite obter informações de sua rede cristalina, bem como das fases e tamanho dos cristalitos que o compõe. Além disso, é uma técnica rápida, que produz resultados bastante confiáveis, visto que o perfil de difração obtido é característico da fase cristalina, bem como permite análise de materiais compostos por mistura de fases.

A técnica de difração de raios X é baseada no fenômeno de interação entre a radiação eletromagnética, isto é, o feixe incidente de raios X e os elétrons dos átomos do material com estrutura ordenada. Para que a difração ocorra, é preciso que o comprimento de onda da radiação incidente seja aproximadamente igual à distância na qual ele se repete na estrutura periódica do material analisado (SCAPIN, 2013).

No caso de cristais, a sequência ordenada e periódica dos átomos pode ser visualizada como um conjunto de planos, que são chamados de planos cristalográficos e indexados como índices de *Miller* (hkl). O espalhamento coerente dos raios X pelo conjunto de planos cristalinos (hkl) ocorre em um ângulo bem definido, denominado ângulo de Bragg e a relação entre estes é descrita através da Lei de Bragg, expressa pela

Equação 4.1 (CULLITY, 1978), a qual considera o comprimento de onda λ do feixe de raios X incidente e a distância interplanar (d_{hkl}) dos planos cristalográficos. Na maior parte dos casos, usa-se difração de primeira ordem, em que n = 1.

$$n\lambda = 2 d(hkl)sen\theta$$
 Eq. (4.1)

No presente trabalho, os catalisadores preparados foram analisados pelo método do pó, num difratômetro de raios X, modelo Miniflex II, da marca Rigaku. As medidas de difração de raios X foram realizadas empregando varredura em 20 de 10° a 90°, velocidade de varredura de 2°.min^{-1,} utilizando ou uma fonte de radiação de cobre (Cuk α 1) ou uma fonte de radiação de cobalto (Cok α 1), com comprimento de onda, respectivamente de 1,54184 Å e 1,78896 Å. O tipo de fonte utilizada nas análises dependeu da disponibilidade do equipamento. Para análise, uma pequena quantidade de amostra foi compactada em um suporte de vidro.

Para avaliação dos perfis de difração foram utilizados os dados cristalográficos disponibilizados pelo Centro Internacional de Dados de Difração – ICDD do inglês *International Centre for Diffraction Data*, no qual o arquivo foi identificado por um número de ficha para determinada estrutura cristalina (PDF#número, do inglês *powder diffraction file*).

As medidas de difração de raios X e de teor de carbono foram realizadas no Centro Técnico de Desenvolvimento de Catalisadores da empresa Clariant S.A., localizada na cidade de Suzano-SP.

4.3.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão

A microscopia eletrônica de transmissão (TEM, do inglês *transmission electronic microscopy*) é uma técnica amplamente utilizada na catálise, pois possibilita estudar as propriedades morfológicas dos catalisadores, a estrutura cristalina dos sólidos, relações de orientação entre fases presentes e relacioná-las com suas atividade e seletividade catalíticas. Além disso, através das análises de TEM, é possível avaliar se o método de síntese empregado para a preparação do catalisador possibilitou um controle satisfatório do tamanho e da dispersão da partícula metálica.

Em linhas gerais, o microscópio eletrônico de transmissão utiliza um feixe de elétrons e um conjunto de lentes eletromagnéticas, que controlam o feixe, encerrados em uma coluna de alto vácuo. O feixe de elétrons atravessa a amostra em análise, gerando uma imagem ampliada, com áreas claras e escuras, proporcionais à densidade e espessura de diferentes regiões da amostra (MONTEIRO, 2015).

A TEM foi empregada nesse estudo para obter informações da morfologia dos catalisadores e determinar a distribuição de tamanho e tamanho médio das partículas metálicas de Pt. Para tanto, empregou-se um microscópio eletrônico de transmissão instalado no CCTM (Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais) no IPEN, da marca JEOL, modelo JEM-2100, operando a 200 kV. O preparo da amostra consistiu em dissolver o catalisador em 2-propanol, utilizando um sistema de ultrassom para homogeneizar esta mistura. Posteriormente, coletou-se uma alíquota desta mistura e depositou-a em uma grade de cobre de 0,3 cm de diâmetro, com um filme de carbono. Em média, foram obtidas 10 micrografias para cada amostra, com o objetivo de obter dados suficientes para geração da distribuição de tamanho de partículas.

A distribuição de tamanho de partículas de platina foi obtida pelo tratamento das imagens no programa *Lince*. O programa reconhece o número de pixels presente na escala da imagem, que possui comprimento de valor conhecido. Através desse comprimento, o *software* converte os comprimentos das partículas metálicas medidos pelo operador. Após a contagem de no mínimo 100 partículas, construiu-se, para cada um dos catalisadores, histogramas com a distribuição do tamanho de partícula.

Para algumas imagens obtidas com alta resolução, foi utilizado o *software* de domínio público *ImageJ* para medida de distâncias interplanar, que o programa calcula através da ferramenta matemática Transformada Rápida de Fourier (FTT, do inglês *Fast Fourier Transform*), considerada uma das formas mais adequadas de trabalhar com tratamento matemático de sinais (GONÇALVES, 2004).

4.3.4 Redução à Temperatura Programada

A redução à temperatura programada (TPR do inglês *temperature programmed reduction*) é uma técnica amplamente empregada para a caracterização química de catalisadores. A técnica tem em seu fundamento na medida do consumo de um determinado gás que atua como um agente redutor de espécies oxidadas presentes na amostra, quando esta é submetida a uma taxa de aquecimento programada (WEBB e ORR, 1997). Em sua variante mais convencional, a técnica utiliza uma mistura de H₂ diluída em um gás inerte, o que possibilita a determinação dos consumos de hidrogênio mediante um detector de termocondutividade (TPR-H₂).

O princípio de funcionamento em essência é muito simples e envolve os componentes seguintes: um reator em forma de "U" em quartzo, onde é colocada a amostra sólida; um forno com programador linear de temperatura e um detector de condutividade térmica, acoplado a um registrador para determinar o sinal relacionado à quantidade de H_2 consumido durante a reação. Inicialmente, tem-se o hidrogênio passando através da amostra à temperatura ambiente. Com o aquecimento, a temperatura atinge um determinado valor, no qual o catalisador começa a ser reduzido. No caso de um óxido, por exemplo, a redução pode ser representada através da Equação (4.2) geral seguinte:

$$M_x O_{y(s)} + y H_{2(g)} \rightarrow x M_{(s)} + y H_2 O_{(g)}$$
 Eq. (4.2)

Como o H_2 é consumido durante a redução, tem-se uma diminuição na sua concentração presente na corrente de gás redutor (mistura H_2 /gás inerte), o que implica na queda de condutividade térmica do gás, registrada continuamente. Quando a redução termina, a concentração de H_2 no gás redutor volta ao valor normal, formando-se assim um pico de consumo de H_2 .

Como a grande maioria das técnicas experimentais utilizadas para a caracterização de catalisadores e seus precursores, a TPR pode ser utilizada tanto como uma técnica para o estudo da distribuição de espécies presentes em uma amostra, quanto para o estudo do próprio mecanismo da redução. No primeiro caso, a distribuição de espécies pode ser estudada através da associação entre o esquema de redução obtido e a presença de diferentes espécies redutíveis na amostra. Por outro lado, em muitos casos, a redução é uma etapa básica para formação do catalisador ativo, a partir de seu precursor.

No presente trabalho, a técnica de TPR- H_2 foi utilizada com o objetivo de estudar a formação das fases ativas dos catalisadores e avaliar se o método de síntese empregado foi eficiente para reduzir toda a platina à sua forma metálica, bem como observar a ocorrência de possíveis interações entre as fases ativas e o suporte.

As medidas de TPR-H₂ foram obtidas num equipamento ChemBET Pulsar TPR/TPD da marca Quantachrome com detector de condutividade térmica (TCD do inglês *thermal conductivity detector*) disponível para o usuário no IPEN/CCCH.

Empregou-se as seguintes condições experimentais: (1) mistura de 10 % H_2/N_2 como gás redutor; (2) fluxo 50 mL.min⁻¹ do gás redutor; (3) taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹; (4) temperatura de 25 °C a 900 °C (298 K a 1173 K); (5) massa do sólido em torno de 50 mg. O procedimento consistiu em carregar a massa do sólido em um tubo de

quartzo na forma de U, que é então submetido a aquecimento sob fluxo de 50 mL.min⁻¹ de nitrogênio, desde a temperatura ambiente até 200 °C, permanecendo a 200 °C por um período de uma hora, seguido de resfriamento à temperatura ambiente. Posteriormente, os sólidos foram expostos à mistura redutora, com rampa de temperatura até 900 °C, para coleta do picos de consumo de hidrogênio.

4.3.5 Determinação de Carbono Total

A determinação de carbono total presente na amostra foi realizada em um equipamento da marca LECO modelo CS200, que consiste basicamente na queima da amostra em forno de indução de alta frequência, em atmosfera de oxigênio de alta pureza. Junto à amostra é carregado material acelerador para facilitar a queima, principalmente de materiais não-metálicos. O equipamento analisa simultaneamente carbono e enxofre total (LECO, 2007).

Durante a combustão na temperatura próxima de 1400 °C, o carbono e o enxofre presentes na amostra são oxidados a CO_2 e SO_2 , respectivamente, e então detectados em células de infravermelho com o comprimento de onda específico para cada gás. Um compartimento com catalisador converte os traços de CO formado, à CO_2 , antes de ser lançado para o meio ambiente e o SO_2 à SO_3 que é absorvido em um filtro de celulose.O equipamento tem sensibilidade para leituras de carbono e enxofre desde 100 ppm a níveis próximos de 100 %m.

A determinação dos níveis de carbono por LECO foi realizada no Centro Técnico de Desenvolvimento de Catalisadores da empresa Clariant SA, localizada na cidade de Suzano-SP.

4.4 Testes Catalíticos para a Reação de PROX-CO

A avaliação da atividade dos catalisadores na reação de oxidação preferencial do monóxido de carbono (PROX-CO) foi realizada em fase gasosa, na pressão ambiente em um reator de leito fixo, carregado com 100 mg de catalisador.

Para os experimentos, misturas gasosas contendo 1 %vol de monóxido de carbono, 0,5 %vol a 3%vol de oxigênio em balanço de hidrogênio (nomeadas nesse trabalho como corrente de PROX-CO), foram utilizadas como mistura gasosa reagente para alimentação do reator. A concentração volumétrica de oxigênio variou de acordo com a etapa do teste catalítico. O teor de oxigênio na corrente gasosa de entrada foi descrito, por definição, pelo fator lambda (λ), conforme Equação 4.3 (WOOTSCH et al., 2004).

$$\lambda = \underbrace{2. O_{2 \text{ entrada}}}_{\text{CO}_{\text{entrada}}} \text{Eq. (4.3)}$$

em que CO _{entrada} e O_2 _{entrada}, referem-se respectivamente, a concentração volumétrica de CO e O_2 na mistura gasosa reagente, sendo que:

 $\lambda > 1$, significa excesso de oxigênio em relação ao monóxido de carbono na corrente de alimentação do reator.

 $\lambda = 1$, corresponde ao oxigênio na quantidade estequiométrica.

 $\lambda < 1$, representa um défice de oxigênio comparado ao CO.

Todos os gases utilizados foram de alta pureza e fornecidos pela Messer Gases. Devido a alta toxidade do monóxido de carbono⁹, o laboratório onde a unidade de testes catalíticos foi instalada contem um sensor para monitorar vazamentos de CO, que emite um sinal sonoro quando a concentração no ambiente atingi 10 ppm de CO, limite de

⁹ O CO é um gás tóxico, incolor e inodoro que interfere na capacidade do sangue de transportar oxigênio. É irritante e pode causar o colapso de uma pessoa sem aviso prévio. Muitas pessoas morrem de envenenamento por CO, frequentemente ao usar ferramentas e geradores movidos a gasolina, em edifícios parcialmente fechados ou em espaços sem ventilação adequada. O envenenamento grave por monóxido de carbono causa danos neurológicos, doenças, coma e morte. Os Sintomas de exposição ao CO são dores de cabeça, tontura e sonolência, náusea, vômito, aperto no peito (Disponível em: < https://industrial.airliquide.com.br/sites/industry_br/files/sds/2019/05/07/23013_monoxido_de_carbono_c_0630-08-0.pdf . Acesso em: 27 nov. 2020).

tolerância inferior ao estabelecido pela Norma Regulamentadora N° 15 (NR-15) de 39 ppm (SIT, 2020).

O fluxo total da mistura gasosa reagente variou entre 25 mL.min⁻¹ e 50 mL.min⁻¹, correspondendo à velocidade espacial horária de 15.000 mL.g⁻¹_{cat}.h⁻¹ a 30.000 mL.g⁻¹_{cat}.h⁻¹, respectivamente, dependendo da concentração volumétrica de oxigênio. A vazão dos gases foi controlada por um controlador de fluxo mássico da marca Aalborg, modelo TIO. A Figura 5 apresenta uma foto ilustrando a unidade utilizada para os testes catalíticos no estudo da reação de PROX-CO.





Fonte: Autoria própria

Os testes catalíticos na reação de PROX-CO foram realizados em duas corridas na mesma faixa de temperatura, desde 20 °C até 150 °C. Após a primeira corrida, as amostras foram deixadas resfriar naturalmente até 20 °C dentro do reator antes de iniciar a segunda corrida. Nenhum tratamento de ativação do catalisador foi realizado previamente aos ensaios catalíticos. Contudo, como os experimentos foram executados em duas corridas, os resultados apresentados referem-se à segunda corrida do teste catalítico, pois assumiu-se que a primeira corrida serviu para limpeza da superfície dos catalisadores e redução de espécies catiônicas residuais, devido a presença de excesso de hidrogênio na corrente gasosa de reação. Logo após o teste catalítico, quando aplicável, o catalisador foi submetido a um ensaio de estabilidade catalítica. O experimento foi realizado nas mesmas condições operacionais do teste catalítico, no entanto, mantendo constante a temperatura no patamar que apresentou melhor atividade catalítica, por um período mínimo de 20 horas.

Os produtos da reação e os reagentes não convertidos foram quantificados através de um cromatógrafo a gás da Agilent, modelo 7890A, equipado com dois detectores: um TCD para análise de hidrogênio e oxigênio e outro detector de ionização de chama (FID do inglês *flame ionization detector*) com metanador operando a 375 °C, destinado às análises de monóxido de carbono e dióxido de carbono. O cromatógrafo foi equipado com duas colunas capilares posicionadas em série, uma constituída de peneira molecular 5A para separação de CO, O₂ e H₂ e uma Plot U, para separação de CO₂ e H₂O (ambas de 30 m x 0,53 µm), usando hélio como gás de arraste. A temperatura de operação das colunas foi de, respectivamente, 70 °C e 190 °C, enquanto a temperatura de operação dos detectores foi de 210 °C para o TCD e 250 °C para o FID. As análises cromatográficas foram realizadas com injeção direta dos gases da saída do reator através de uma válvula de 10 vias e outra de 6 vias, com objetivo de alternar o percurso dos gases a serem analisados. Os resultados analíticos referem-se a média dos valores obtidos a partir de três injeções.

As Equações 4.4 a 4.6 foram utilizadas para calcular respectivamente, as conversões do monóxido de carbono (X_{CO}) e oxigênio (X_{O2}) e a seletividade ao dióxido de carbono (S_{CO2}) . Os resultados apresentados como 100 % de conversão, referem-se aos teores de CO e O₂ abaixo de 10 ppmv.

$$X_{CO} = \frac{CO_{entrada} - CO_{saída}}{CO_{entrada}} \times 100$$
Eq. (4.4)

$$S_{CO2} = 0,5 \text{ x } \frac{CO_{\text{entrada}} - CO_{\text{saída}}}{O_{2 \text{ entrada}} - O_{2 \text{ saída}}} \text{ x } 100$$
Eq. (4.6)

Em que:

 $CO_{entrada}$ e $O_{2 entrada}$, referem-se, respectivamente, a concentração volumétrica de CO e O_{2} na mistura gasosa reagente, como definido na Eq. (4.3).

CO _{saída} e O_2 _{saída} referem-se, respectivamente, a concentração de CO e O_2 não reagido, analisado do gás na saída do reator.

5 CATALISADORES DE Pt SUPORTADOS EM CÉRIA

5.1 Aspectos Gerais

Os catalisadores de metais nobres suportados são considerados um dos mais importantes e amplamente empregados na oxidação catalítica, especialmente para emprego nas reações de PROX-CO, operando com elevada atividade intrínseca, desde a temperatura ambiente até aproximadamente 200 °C.

Os sistemas mais estáveis são baseados em nanopartículas de Pt depositadas em suportes redutíveis, demonstrando a importância de sintonizar ambos, fase metálica e o material do suporte, uma vez que a atividade catalítica de uma determinada fase ativa pode ser fortemente influenciada pela interação com o suporte.

A literatura recente tem focado no estudo das interações dos átomos do suporte em contato com a fase ativa. O desenvolvimento de sistemas catalíticos *nanoestruturados* complexos, poderosas técnicas de caracterização, em especial os métodos físicos e de interface aplicadas no estudo do sólido ou combinadas em processos *in situ* e *operando*¹⁰ (GATLA et al., 2016; NEWTON 2017; LI, X. et al., 2019), permitem maior avanço no conhecimento dos fenômenos que envolvem as reações químicas catalisadas.

No entanto, tais experimentos são executados em condições bem controladas, normalmente em condições de baixas pressões, sobre superfícies catalíticas bem definidas, muitas vezes empregando os chamados catalisadores de átomo único (no inglês *singleatom catalysts – SACs*), que contém as espécies ativas como átomos isolados dispersos no suporte, deixando assim algumas lacunas a serem preenchidas, especialmente quando os ensaios são executados em condições reais de operação, visando sua aplicação comercial.

Investigações sobre a dependência do desempenho de catalisadores de Pt suportados destinados à reação de PROX-CO, com o tamanho das partículas, morfologia, superfície e interação metal-suporte são algumas indagações que ainda precisam de respostas para elucidar questões como o comportamento da Pt dispersa em uma variedade de suportes, em contraste com uma superfície de platina bem definida.

¹⁰ A filosofia operando foi introduzida em 2002 por Banares e colaboradores, como um método para estabelecer relações quantitativas de estrutura-reatividade em catálise. Técnicas de raios X, incluindo espectroscopia de absorção de raios X, espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier, entre outros métodos se complementam para avaliação global do desempenho catalítico (NEWTON, 2017; LI, X. et al., 2019).

Platina suportada em céria é uma classe de catalisadores cuja interações entre o metal e o óxido são extensamente estudas, sendo bastante discutidas questões fundamentais sobre a transferência de elétrons da céria para a Pt e a transferência de oxigênio da céria para a Pt na interface entre a céria nanométrica e as nanopartículas de Pt e suas implicações na reação catalítica de oxidação preferencial do CO.

No caso dos trabalhos dedicados ao estudo do efeito das nanopartículas de platina na reação de PROX-CO, de um modo geral, catalisadores com partículas de platina em torno de 1 nm a 5 nm, o que implica em algumas dezenas a alguns milhares de átomos, e portanto, extremamente diferentes das superfícies de cristais individuais de Pt, são os mais promissores para operarem sob condições de PROX, com conversão de CO em praticamente em 100 %, o que significa que os teores de CO no gás de saída atinge níveis de traços, como desejado.

Por outro lado, a céria é frequentemente escolhida como suporte destes catalisadores para melhorar o desempenho nas reações de PROX-CO, uma vez que a presença de metais nobres pode mudar suas propriedades de superfície, pois a ligação Ce-O é enfraquecida pela presença desses metais, tornando assim a superfície mais redutível, impactando diretamente na atividade catalítica, geralmente levando a uma diminuição da temperatura de reação.

GATLA e colaboradores (2016) estudaram a interação metal-suporte em catalisadores de Pt suportados em céria destinados à reação de PROX-CO. Os autores descreveram que nanopartículas de CeO₂ tem um papel importante como suporte do catalisador devido à grande quantidade de defeitos de oxigênio na superfície e, em particular, às vacâncias de íons de oxigênio, que são fundamentais para reações PROX-CO. Além disso, os autores observaram que a presença de metais nobres pode alterar as propriedades da superfície de CeO₂, enfraquecendo a ligação Ce-O e tornando a superfície mais redutível, o que leva a um alongamento da ligação Pt-O, resultante da interação das espécies de Pt com CeO₂. Esta espécie foi considerada a espécie ativa responsável pela alta atividade na oxidação do CO em condições de baixas temperaturas.

PAZ et al. (2017) realizaram um estudo para identificar as espécies ativas presentes em catalisadores de Pt suportados em alumina e em alumina promovida por cério ou nióbio para a reação de PROX-CO. Os autores estudaram o comportamento dos catalisadores através das técnicas de espectroscopia de absorção de raios X *in situ*, EXAFS

e XANES¹¹ e atribuíram a maior atividade catalítica da platina suportada em alumina pura à presença de nanopartículas de Pt de maior densidade eletrônica, num catalisador com alto teor de Pt; enquanto a maior seletividade foi obtida para os catalisadores com menores conteúdos de Pt e maior dispersão metálica. A adição da céria nos catalisadores de Pt/Al₂O₃ causou significante aumento na atividade catalítica a baixas temperaturas, o que foi relacionado às mudanças eletrônicas da Pt causadas pela adição de céria, definidas pela presença de sítios de Pt⁰ de baixo número de coordenação e sítios contendo Pt⁰ com menor densidade eletrônica e com forte interação com os átomos de oxigênio na interface Pt-O-Ce. Já a presença de nióbio nos catalisadores de Pt/Al₂O₃ não afetou o comportamento catalítico na reação de PROX-CO.

Para GÄNZLER e colaboradores (2018), a céria, além de atuar como um fornecedor de oxigênio, também oferece um caminho para manter a alta dispersão da Pt e permite a regeneração de catalisadores que sofrem sinterização do metal nobre, através de uma forte interação metal-suporte. O estreito contato entre Pt e CeO₂ tem efeito relevante sobre a estrutura eletrônica das nanopartículas, sendo geralmente atribuído um papel crítico à interface Pt-CeO₂ durante a oxidação de CO, permitindo uma maior atividade catalítica, em comparação com por exemplo, Pt/Al₂O₃, que sofre auto envenenamento por CO em condições de baixas temperaturas.

Já XI e colaboradores (2020) demonstraram em seus estudos que nem sempre o aumento da interação Pt-O-Ce leva a uma melhor atividade catalítica na reação de PROX-CO. Empregando catalisadores contendo 0,2 %m de Pt suportados em CeO₂ ou em SiC (carbeto de silício), calcinados em diferentes temperaturas (200 °C, 400 °C, 600 °C ou 800 °C) sob fluxo de ar, os autores concluíram que a interação entre a Pt e seus diversos suportes pode regular a estrutura eletrônica intrínseca das partículas de Pt e, consequentemente, seu desempenho catalítico.

Para os catalisadores de Pt/CeO₂ calcinados em baixas temperaturas, a interação Pt-O-Ce desempenha um papel importante, melhorando a atividade catalítica através da ativação do oxigênio superficial da CeO₂, o que não foi observado no catalisador de Pt/SiC, que apresentou baixa atividade catalítica, sendo este comportamento atribuído ao fato de não haver uma interação formada entre Pt e SiC, o que também

¹¹ A técnica de EXAFS refere-se à espectroscopia de estrutura fina de absorção do inglês *Extended X-Ray Absorption Fine Structure*, basicamente revela informações geométricas a respeito do ambiente local do elemento em estudo. XANES é uma técnica de absorção de raios X próxima a borda de absorção, do inglês *X-ray Absorption Near Edge Spectroscopy*, que permite obter informações sobre as propriedades eletrônicas como ocupação da banda d e a simetria ao redor do elemento investigado (LNLS, 2019).

contribuiu para aglomeração das partículas de Pt. Por outro lado, para o catalisador Pt/CeO₂, o aumento da temperatura de calcinação para 600 °C e 800 °C, levou à intensificação da interação Pt-O-Ce, o que resultou na ausência de Pt metálica disponível na superfície do suporte para adsorção de CO, pois nestas condições, todas as partículas de Pt participavam da formação das espécies Pt-O-Ce e o catalisador Pt/CeO₂ calcinado a 800 °C apresentou-se quase que totalmente desativado.

O oposto foi observado para o catalisador de Pt/SiC calcinado a 800 °C, que apresentou atividade catalítica na reação de PROX-CO. Seu maior desempenho em relação ao sólido suportado em céria e calcinado nas mesmas condições, foi devido à presença de uma maior quantidade de Pt metálica na superfície do suporte SiC, essencial para fornecer os sítios ativos para adsorção de CO. A maior disponibilidade de sítios ativos foi atribuída justamente à fraca interação da Pt com SiC, mesmo após o envelhecimento a 800 °C em atmosfera oxidante, o que liberou os sítios de Pt para participarem da oxidação do monóxido de carbono. Esses resultados demonstraram que a interação entre Pt e o suporte pode ser considerada essencial para a oxidação do CO a baixas temperaturas, mas fortes interações podem induzir a uma séria desativação do catalisador.

5.2 Técnicas Experimentais

5.2.1 Preparação dos Catalisadores de Pt/CeO₂

Os catalisadores de platina suportados em céria foram preparados de forma a obter o teor mássico metálico de 5 %, 1 % e 0,5 %, denominados respectivamente como Pt5/CeO₂, Pt1/CeO₂ e Pt0.5/CeO₂. A Figura 6 reproduz através de um fluxograma, a preparação dos catalisadores, empregando o método de redução por álcool (MRA), conforme descrito no Capítulo 4. A adição do suporte céria foi realizada em quantidades suficientes para obter a composição química desejada.





5.2.2 Caracterização dos Catalisadores de Pt/CeO₂

As características químicas dos catalisadores monometálicos de Pt suportados em céria foram estudadas através da técnica de EDX para avaliação da composição química elementar. Para o estudo das propriedades morfológicas e estruturais, empregou-se as técnicas de difração de raios X (DRX) e microscopia eletrônica de transmissão (TEM). A técnica de TPR-H₂ foi empregada para verificar se o método de síntese MRA foi eficiente para reduzir toda a platina à sua forma metálica, bem como observar a ocorrência de possíveis interações da platina com a céria.

As condições empregadas nas caracterizações estão detalhadamente descritas no Capítulo 4.

5.2.3 Desempenho dos Catalisadores de Pt/CeO₂ na reação de PROX-CO

A avaliação do desempenho dos catalisadores monometálicos de Pt suportados em céria na reação de PROX-CO, foi realizada em fase gasosa, à pressão ambiente, na faixa de temperatura de 20 °C até 200 °C. Os procedimentos adotados nos ensaios catalíticos foram detalhadamente descritos no Capítulo 4.

Para os catalisadores monometálicos de Pt/CeO₂, os testes catalíticos foram divididos nas seguintes etapas:

- ✓ 1^a Etapa: foi realizado um estudo exploratório para otimizar o teor de fase ativa presente nos catalisadores de platina suportados em óxido de cério, submetidos à testes catalíticos na reação de PROX-CO em condições de excesso de oxigênio. Para tanto, foram avaliados os catalisadores de Pt5/CeO₂ e Pt1/CeO₂ com excesso de oxigênio em $\lambda = 6$ e velocidade espacial horária de 15.000 mL.g⁻¹_{cat}.h⁻¹ (correspondendo a um fluxo total de gás de 25 mL.min⁻¹)
- ✓ 2^a Etapa: objetivou estudar os catalisadores com menor teor metálico, Pt1/CeO₂ e Pt0.5/CeO₂, buscando minimizar a oxidação do hidrogênio, presente em excesso na corrente de PROX. Nesse caso, foram empregadas duas condições de concentração de oxigênio em relação ao CO, sendo $\lambda = 2$ e na condição estequiométrica de $\lambda = 1$, com velocidade espacial horária de, respectivamente, 15.000 mL.g⁻¹_{cat}.h⁻¹ e 30.000 mL.g⁻¹_{cat}.h⁻¹. Adicionalmente, foram executados seus respectivos testes de estabilidade catalítica mantendo a temperatura constante em 50 °C.
- ✓ 3ª Etapa: para verificar a efetividade do método de síntese empregado para preparar partículas de platina reduzida, bem como o impacto desta etapa de redução na atividade catalítica. Para tanto, o catalisador Pt1/CeO₂ foi submetido a um
procedimento adicional de redução *in situ* (no reator). A redução da platina consistiu em submeter o catalisador à aquecimento desde a temperatura ambiente até 300 °C, a uma taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹, sob fluxo da corrente gasosa contendo 1 %vol de CO em balanço de H₂. O catalisador permaneceu a 300 °C por duas horas. Em seguida, foi iniciado o teste catalítico na reação de PROX-CO na condição de $\lambda = 1$.

5.3 Resultados e Discussões

Pt1/CeO₂

Pt0.5/CeO₂

Fonte: Autoria própria

5.3.1 Caracterização dos Catalisadores de Pt/CeO₂

A Tabela 3 apresenta os resultados das composições químicas para os catalisadores de Pt suportados em céria e demonstram que os teores de platina estão próximos aos nominais, considerando-se que a análise de EDX foi executada de forma semiquantitativa. Esses resultados sugerem que o método de redução por álcool foi eficiente para depositar a platina sobre o suporte e que não houve processo de lixiviação do metal durante a etapa de lavagem.

Catalisadores	Teor de Pt	Fração Mássica por EDS (%m)		
	Nominai (7011)	Pt	CeO ₂	
Pt5/CeO ₂	5,0	6,0	94,0	

1,0

0.5

Tabela 3 – Composição química dos catalisadores Pt/CeO2

Na Figura 7 são mostrados os perfis de difração de raios X para os catalisadores Pt5/CeO₂, Pt1/CeO₂ e Pt0.5/CeO₂ em comparação com o padrão de difração para da céria, empregada como suporte. Nos difratogramas na Figura 7(a), é possível observar picos de difração em $2\theta = 28,3^{\circ}, 32,9^{\circ}, 47,3^{\circ} 56,2^{\circ}, 58,9^{\circ}, 69,2^{\circ}, 76,5^{\circ}, 78,9^{\circ}, 88,3^{\circ}$ referentes ao padrão de difração da fase cristalina cúbica da céria (PDF#43-1002). Por outro lado, os picos mais intensos (para radiação de Cu) da Pt em $2\theta = 39,8^{\circ}$ (111) e 46,2° (200), não foram observados nos difratogramas, como pode ser visualizado na Figura7(b).

1,1

0.6

98.9

99.5

Figura 7 – Difração de raios X para os catalisadores Pt/CeO₂ destinados à reação de PROX-CO: (a) suporte CeO₂, Pt5/CeO₂, Pt1/CeO₂ e Pt0.5/CeO₂ e (b) ampliação no perfil de DRX em 2 θ entre 39,6° e 46,4°, região onde encontra-se os planos cristalográficos mais intensos da Pt (fonte radiação Cuk α 1, $\lambda = 1,54184$ Å)



Fonte: Autoria própria

Uma vez que as análises de EDX mostraram a presença de platina nos catalisadores, a ausência do padrão de difração da platina está associada à uma maior dispersão e pequeno tamanho de partículas, o que dificulta a sua visualização pela técnica de raios X. Estas evidências são confirmadas pelos pequenos tamanho de partículas, obtidas pelas imagens de TEM, que serão apresentadas mais adiante e corroboradas pelos trabalhos descritos por AYASTUY et al. (2006), GAO et al. (2013), SINGHA et al. (2017, PAZ et al. (2017) e CARVALHO et al. (2018), nos quais relatam a ausência de picos de difração da platina em catalisadores suportados, ao tamanho de suas partículas em escala nanométrica, normalmente abaixo de 5 nm.

As Figuras 8 a 10 apresentam, respectivamente, as micrografias de TEM obtidas para os catalisadores $Pt5/CeO_2$, $Pt1/CeO_2$ e $Pt0.5/CeO_2$ e seus respectivos histogramas, que foram empregados para estimar a distribuição e tamanho médio das partículas de platina.



Figura 8 – Microscopia eletrônica de transmissão para o catalisador Pt5/CeO₂ e seu respectivo histograma: (a) Imagem e (b) histograma

Fonte: Autoria própria

20 nm

Figura 9 – Microscopia eletrônica de transmissão para o catalisador $Pt1/CeO_2$ e seu respectivo histograma: (a) Imagem e (b) histograma



Fonte: Autoria própria



Figura 10 – Microscopia eletrônica de transmissão para o catalisador Pt0.5/CeO₂ e seu respectivo histograma: (a) Imagem e (b) histograma

Fonte: Autoria própria

20 nm

Os resultados revelam que as nanopartículas de platina estão bem ancoradas na céria, na forma esférica, bem distribuídas e uniformes para os três catalisadores, mas em menor grau para o catalisador com 5 %m de Pt, o qual mostrou a presença de pequenos aglomerados de nanopartículas.

Além disso, foi possível visualizar pelas micrografias, que o tamanho das partículas de Pt apresentaram um ligeiro aumento para o catalisador Pt5/CeO₂, enquanto o catalisador Pt0.5/CeO₂, foi o sólido que apresentou menor diâmetro médio das partículas de Pt. Entretanto, para este catalisador, obteve-se uma menor quantidade de partículas para contagem de tamanhos, resultando em uma distribuição de seus diâmetros menos uniforme como mostra seu histograma na Figura 10(b). Um menor conteúdo metálico e dificuldade na precisão das medidas de seus diâmetros (muito pequenos) podem ser as razões para esses resultados, já que não foi observado nas imagens obtidas, aglomerados de partículas.

O tamanho médio das partículas da platina nos catalisadores foi de 2,17 nm, 1,53 nm e 1,13 nm para Pt5/CeO₂, Pt1/CeO₂ e Pt0.5/CeO₂, respectivamente. Esses resultados são concordantes com os dados obtidos a partir das análises de difração de raios X, para os quais, não foi possível detectar fases de platina, assumido ser devido aos pequenos tamanhos de seus cristalitos.

Tamanho de Partícula / nm

A Figura 11 exibe os perfis de TPR-H₂ para os catalisadores estudados em comparação com o suporte CeO₂. O perfil de TPR-H₂ do suporte CeO₂ apresenta dois picos de redução: um na temperatura de 460 °C, atribuído à redução de espécies superficiais de CeO_x e outro em 793 °C, relativo à redução do óxido de cério mássico (*bulk*), assim como observado pelos autores IVANOV et al. (2013), CARVALHO et al. (2018), HAN et al. (2019) e WANG, H. et al. (2019). Para os catalisadores Pt5/CeO₂, Pt1/CeO₂ e Pt0.5/CeO₂, as análises de TPR-H₂ mostram que os três sólidos apresentam perfis similares, com os dois principais picos de redução característicos do suporte céria, sendo o primeiro pico na faixa de temperatura entre 300 °C e 420 °C e o segundo pico na região próxima a 790 °C.

Figura 11 – Perfis de TPR-H₂ para o suporte CeO₂ e os catalisadores monometálicos de Pt/CeO₂



Fonte: Autoria própria

Comparando perfis de TPR dos catalisadores de Pt/CeO₂ com o suporte de CeO₂, observou-se que o pico de redução na temperatura de 460 °C no suporte de CeO₂ foi deslocado para 322 °C, 382 °C e 418 °C, respectivamente para os sólidos Pt5/CeO₂, Pt1/CeO₂ e Pt0.5/CeO₂. Esse deslocamento para temperaturas mais baixas, intensificado à medida que o teor de Pt aumenta na composição dos catalisadores, indica a existência de interações metal-suporte, que leva a um aumento da mobilidade do oxigênio dentro da

estrutura do cristal da céria. Por outro lado, o pico a 790 °C observado para o suporte de CeO₂ estava praticamente na mesma posição para os três catalisadores de Pt/CeO₂, o que indicou que a espécies de Pt não afetaram a redução de espécies de oxigênio dentro da massa (*bulk*) da céria.

Essas observações estão em acordo com relatos da literatura. Por exemplo, IVANOV et al. (2013) relataram em seus trabalhos que a empregaram a TPR-H₂ como técnica indireta para estudo da capacidade de armazenamento de oxigênio da céria. De acordo com os autores, a céria apresenta dois picos de redução, um em temperaturas mais baixas, próximo de 500 °C, atribuído à redução de espécies de superfície e um outro pico de redução em mais alta temperatura (800 °C), correspondente à redução no *bulk* da céria. Ainda segundo os autores, a presença de nanopartículas de platina na céria causa um aumento dramático da redutibilidade da céria na superfície do sólido, baixando as temperaturas para valores menores que 200 °C. Tal comportamento é uma indicação da existência de interações entre o suporte e o metal, o que aumenta a mobilidade do oxigênio dentro da estrutura cristalina da céria, como resultado do enfraquecimento da ligação O-Ce presente na superfície do óxido, levando a uma melhora nas propriedades redox do catalisador.

Segundo CARVALHO e colaboradores (2018), o pico de redução da céria entre 400 °C e 600 °C, normalmente corresponde à redução de espécies CeO_x de superfície, no entanto, a presença de metais leva a um deslocamento deste pico para temperaturas mais baixas, devido à interação metal-suporte e espalhamento (*spillover*) de hidrogênio do metal para o suporte.

Os perfis de TPR dos três catalisadores monometálicos de Pt/CeO₂ mostraram um pico adicional na faixa de 100-250 °C, que pode ser associado à redução das espécies residuais de PtO_x para Pt(0) e espécies CeO_x diretamente ligadas a Pt. Nesse caso, nas condições do método de redução por álcool, empregado para a síntese dos catalisadores de Pt/CeO₂, os íons Pt(IV) são reduzidos à Pt(0), levando à formação de nanopartículas de Pt (NETO et al., 2007). Isso sugere que esses picos podem estar relacionados principalmente às espécies CeO_x diretamente ligadas na Pt, sendo reduzidas em temperaturas mais baixas (CARVALHO et al., 2018). Desta maneira, os resultados de TPR indicam que para os catalisadores preparados nesse estudo, uma forte interação metal-suporte ocorre preferencialmente na superfície da céria do que no cerne do óxido.

Diante dos resultados de caracterização mencionados, tem-se que o método de redução por álcool empregado para síntese dos catalisadores foi capaz de reduzir os íons

Pt(IV) para Pt(0), além de ser eficiente para a produção de nanopartículas de platina finamente dispersas sobre o suporte céria.

5.3.2 Desempenho dos Catalisadores Pt/CeO₂ na reação de PROX-CO

O desempenho dos catalisadores de platina suportados em céria na reação de PROX-CO foram estudados em três etapas. A primeira etapa teve como objetivo otimizar as condições de processo, no que se refere ao teor de oxigênio presente na corrente gasosa de alimentação, bem como o teor de fase ativa presente nos catalisadores de platina suportados. Nesse caso, estudou-se o comportamento catalítico dos sólidos contendo 1 %m e 5 %m de platina, empregando excesso de oxigênio, com $\lambda = 6$.

A Figura 12 exibe os resultados dos ensaios catalíticos na reação de PROX-CO, relativos à 1ª Etapa do presente trabalho, para os sólidos Pt5/CeO₂ e Pt1/CeO₂ nas temperaturas de 50 °C e 75 °C e em condições de excesso de oxigênio em $\lambda = 6$, que corresponde a razão volumétrica CO/O₂ 1:3 (3 % vol de O₂ na corrente gasosa de entrada).

Figura 12 – Atividade dos catalisadores Pt5/CeO₂ e Pt1/CeO₂ na reação de PROX-CO a 50 °C e 75 °C em condições de excesso de oxigênio em $\lambda = 6$: (a) conversão de CO (X_{CO}) e conversão de O₂ (X_{O2}-marcadores quadrados) e (b) seletividade a CO₂(S_{CO2})



Fonte: Autoria própria

A conversão de CO foi de 99 % na temperatura de 50 °C para o catalisador de Pt5/CeO₂, decrescendo para 78 % quando a temperatura foi elevada para 75 °C. Já para o

catalisador Pt1/CeO₂, a conversão de CO foi de 100 % a 50 °C, o que significa que os níveis de CO menores que 10 ppmv foram atingidos. Porém, assim como no catalisador contendo 5 %m de Pt, o aumento da temperatura para 75 °C levou a um decréscimo na conversão de CO, atingindo 88 %, enquanto a conversão de O₂ para os dois catalisadores manteve-se constante em 100 % nas temperaturas estudadas.

A seletividade em CO₂, calculada como descrito na Equação 4.6 no Capítulo 4, apresentou níveis abaixo de 20 % para ambos os catalisadores, como mostra a Figura 12(b). No entanto, é importante argumentar que o CO foi reagido para formar somente CO₂ e não foram observados outros subprodutos de reação, o que significa que tendo em conta somente o monóxido de carbono convertido, isto é, excluindo-se do cálculo da seletividade, o excesso de oxigênio presente na corrente gasosa, a seletividade em CO₂ foi de 100 % para os dois catalisadores Pt5/CeO₂ e Pt1/CeO₂.

Por outro lado, a baixa seletividade em CO_2 , calculada por definição considerando o excesso de oxigênio presente na corrente gasosa, pode ser associada à alta conversão de O_2 , que levou à excessiva formação de água. De fato, durante os experimentos, identificou-se a formação de grande quantidade de água, observada visualmente pela sua condensação no tubo do reator. Por esse motivo, esses testes catalíticos não foram submetidos à mais altas temperaturas.

Esses achados indicam que nas condições de testes empregadas, os catalisadores promovem a reação de oxidação do H_2 , intensificada pela elevação de temperatura. Esse comportamento pode ser explicado pelo fato de que o aumento da temperatura de reação leva a um aumento da taxa de dessorção do CO, o que favorece a adsorção do H_2 sobre os sítios de Pt desocupados e sua posterior oxidação. Esse efeito também é acentuado pelo alto teor de Pt, o que significa uma maior quantidade de sítios ativos disponíveis para adsorção, bem como a alta concentração de oxigênio na corrente gasosa disponível para reagir tanto com o CO quanto com o H_2 , que igualmente, encontra-se em excesso na corrente de PROX.

Os comportamentos catalíticos observados para os catalisadores preparados nesse estudo são corroborados pelos trabalhos de AYASTUY e colaboradores (2006), que estudaram a reação de PROX-CO com catalisadores de Pt/CeO₂ preparados pelo método de impregnação incipiente e empregando uma corrente gasosa contendo 1 % de CO, 60 % de H₂, com teor de O₂ variando entre 0 e 5 %, em balanço de hélio.

Segundo os autores, a conversão de CO foi fortemente influenciada pelo aumento da concentração de O₂, sendo observado um aumento inicial da conversão de CO com aumento da temperatura e, após atingir um máximo em 80 °C, uma queda progressiva na conversão de CO pôde ser observada à medida que a temperatura aumentava. A explicação dada pelos autores foi que, sob condições de baixa temperatura, há um completo cobrimento da superfície metálica da Pt pelo CO, que é então oxidado em maior proporção à medida que o teor de O₂ aumenta na corrente gasosa, com boa seletividade em CO₂. Quando a temperatura aumenta, a dessorção de CO da superfície de Pt torna-se importante e é parcialmente substituída por H₂, favorecendo sua oxidação. Por isso, a conversão de O₂ apresenta um aumento contínuo com a temperatura até atingir o máximo de 100 %, enquanto observa-se um decréscimo na conversão de CO e na seletividade em CO₂.

Diante destes resultados, optou-se em realizar os testes catalíticos em condições mais brandas, como descrito para 2ª Etapa dos testes, a fim de minimizar a oxidação do H₂, utilizando para tanto, concentrações menores de O₂ na corrente gasosa de entrada, que corresponderam a $\lambda = 2$ (1 % vol de O₂ na corrente gasosa de entrada) e $\lambda = 1$ (0,5 % vol de O₂ na corrente gasosa de entrada). Esse procedimento também permitiu obter uma melhor visualização dos comportamentos catalíticos frente à seletividade em CO₂. Adicionalmente, como os catalisadores contendo fração mássica de 5 % e 1 % de Pt apresentaram conversões de CO similares em baixas temperaturas, os ensaios foram conduzidos empregando-se catalisadores com menor conteúdo metálico, 1 % m e 0,5 % m.

A Figura 13 exibe os resultados dos ensaios catalíticos para os sólidos Pt1/CeO₂ e Pt0.5/CeO₂ nas condições de PROX-CO, desde a temperatura ambiente até 150 °C, para valores de $\lambda = 2$ e $\lambda = 1$.

Os resultados demonstram que os dois catalisadores, Pt1/CeO₂ e Pt0.5/CeO₂ com $\lambda = 2$ (excesso de O₂), apresentaram baixa atividade catalítica em temperatura ambiente, mas com a elevação da temperatura para 50 °C, observou-se um máximo de conversão de CO de 83 % e 98 % e seletividade em CO₂ de 57 % e 46 %, respectivamente. O oxigênio presente no fluxo de gás foi 67 % convertido para o catalisador Pt1/CeO₂, enquanto para o material Pt0.5/CeO₂, a conversão de O₂ foi de 98 %. Para as temperaturas acima de 75 °C, o O₂ foi totalmente consumido, no entanto, os valores de conversão de CO e seletividade de CO₂ começam a diminuir continuamente até 150 °C.

A baixa atividade na conversão de CO na temperatura de ambiente pode ser associada à forte adsorção do CO sobre os sítios de Pt, enquanto a perda de atividade com o aumento de temperatura deve-se à indesejável oxidação do H₂ para formação de água. Comportamento semelhante para a atividade catalítica foi também observado para os dois catalisadores na condição de $\lambda = 1$ (condição estequiométrica). Nos ensaios catalíticos, obteve-se na temperatura de 50 °C, os valores de 63 % e 81 % para conversão de CO, 59 % e 73 %, para a seletividade em CO₂, respectivamente para Pt1/CeO₂ e Pt0.5/CeO₂. Já a conversão de oxigênio para ambos os catalisadores foi de 100 %.

Figura 13 – Atividade dos catalisadores Pt1/CeO₂ e Pt0.5CeO₂ na reação de PROX-CO em $\lambda = 2$ e $\lambda = 1$: (a) conversão de CO (X_{CO}), (b) conversão de O₂ (X_{O2}) e (c) seletividade em CO₂ (S_{CO2})



Fonte: Autoria própria

Tais achados são relacionados, como já discutido anteriormente, com o maior grau de cobertura do CO nos sítios de Pt e a redução da disponibilidade de oxigênio presente no gás de partida, isto é, menor λ , diminuindo a taxa da reação de oxidação do hidrogênio (UYSAL et al., 2006, MARIÑO et al., 2004).

Já a maior seletividade nas condições de menor conteúdo de oxigênio pode ser explicada pela alta atividade da céria em reações que envolvem oxigênio, como são as reações de PROX-CO, devido ao seu caráter redox. Desta forma, acredita-se que nesta condição, o mecanismo redox ou de Mars-van Krevelen estaria atuando, no qual a Pt serve como sítio ativo para adsorção de CO, enquanto a céria fornece oxigênio de sua superfície, criando vacâncias. O CO então interage com os átomos de oxigênio, favorecendo preferencialmente a formação de CO₂.

Segundo HUANG, Y. et al. (2008) e LIU, K. et al. (2012), para a reação de PROX-CO sobre catalisadores suportados em céria ocorrendo via mecanismo redox, a alta seletividade em CO_2 se deve ao fato do CO adsorvido nos sítios metálicos reagir com o oxigênio da superfície da céria. Nesse caso, a função do oxigênio presente na fase gasosa é adsorve-se nas vacâncias da céria para regeneração dos sítios reduzidos da céria e, quando presente em baixas concentrações, não haveria quantidade suficiente para adicionalmente reagir com o hidrogênio.

Por outro lado, pôde-se notar também que na temperatura de 50 °C, a seletividade em CO₂ apresentou um aumento mais pronunciado para o sólido com menor teor de platina, Pt0.5/CeO₂, variando de 46 % para 73 %, respectivamente para λ decrescendo de 2 para 1; enquanto a conversão de CO mostrou apenas uma leve melhora. A maior seletividade para o catalisador Pt0.5/CeO₂ pode ser explicado do ponto de vista das características morfológicas, ou seja, pelos seus menores tamanhos de partículas, manifestado numa maior dispersão, como demonstrado nas análises de TEM, bem como devido a uma melhor interação metal suporte, como observado nos dados de TPR-H₂.

POLSTER e colaboradores (2010) estudaram a oxidação de CO e H₂ em uma série de catalisadores de Pt suportados em CeO₂ com diferentes concentrações e dispersões de Pt e mostraram que os sítios interfaciais de Pt-O-Ce são responsáveis pela atividade catalítica, sendo o mecanismo de Mars-van Krevelen o responsável pela maior seletividade em CO₂, quando comparado ao de Langmuir-Hinshelwood. Em seus experimentos, os autores prepararam catalisadores contendo 0,41 %, 1,04 % e 2,78 % de Pt em CeO₂ e observaram que os sítios ativos estão associados a ligações interfaciais de Pt-O-Ce e, portanto, as taxas de reação dependem da quantidade de área interfacial disponível entre as partículas de Pt e o suporte.

Já GATLA e colaboradores (2016) estudaram o comportamento de Pt/CeO_2 na reação de PROX-CO. Através de análises pelas técnicas de microscopia eletrônica de transmissão de varredura de campo escuro anular de alto ângulo (HAADF-STEM)⁹ e a

espectroscopia de fluorescência por absorção de raios X *in situ* (XAFS)¹² observaram que as partículas de Pt com tamanho de 1 nm apresentaram uma forte interação com suporte metálico, levando a uma alta atividade na reação de PROX-CO em temperatura ambiente, revelando que esse comportamento foi devido ao alongamento da distância Pt-O resultante da interação de espécies de Pt com CeO₂.

Recentemente, GÄNZLER et al. (2018) descreveram que a interface Pt/CeO_2 pode ser otimizada pela variação dos tamanhos de nanopartículas de Pt, o que determina o número de locais interfaciais entre as nanopartículas de Pt e CeO_2 . Foi demonstrado que a formação de pequenas nanopartículas de Pt (na faixa de 1 nm e 2 nm) induz variações na redutibilidade da CeO_2 e este é um pré-requisito para a redução da CeO_2 a baixas temperaturas, promovendo um aumento nas características redox do par $Pt-CeO_2$ e, consequentemente, levando a um aumento da sua atividade catalítica na reação de PROX-CO.

Adicionalmente, para os catalisadores Pt1/CeO₂ e Pt0.5/CeO₂, foram executados seus respectivos testes de estabilidade catalítica, exibidos na Figura 14, nas condições de $\lambda = 2$ e $\lambda = 1$, mantendo a temperatura constante em 50 °C.

Os resultados revelam que os catalisadores estudados apresentaram-se estáveis a 50 °C ao longo de um período de teste de aproximadamente 30 horas. Para o catalisador Pt1/CeO₂, as conversões de CO (Figura 14a) foram de 94 % e 69 % e as seletividades em CO₂ (Figura 14c) de 42 % e 63 %, respectivamente para $\lambda = 2$ e $\lambda = 1$. Da mesma forma, para o sólido Pt0.5/CeO₂, a conversão de CO e a seletividade em CO₂ mantiveram-se, respectivamente, nos patamares de 98 % e 49 % para $\lambda = 2$ e 78 % e 66 % para $\lambda = 1$.

A conversão de O_2 permaneceu em 100 % durante todo o período de operação, para os dois catalisadores e nas duas condições de λ , como visualizado na Figura 14(b). Especialmente para $\lambda = 2$, notou-se que a conversão de O_2 aumentou de 67 % para o catalisador Pt0.5/CeO₂ e 98 % para Pt1/CeO₂ a partir dos ensaios de PROX-CO, para 100 % nos testes de estabilidade, no entanto, não houve decréscimo na conversão de CO. Nesse caso, o maior consumo de oxigênio se deu pela reação de oxidação do hidrogênio, o que também acarretou num ligeiro decréscimo na seletividade em CO₂.

¹² HAADF-STEM do inglês high-angle annular dark field-scanning transmission electron microscopy; XAFS do inglês X-ray absorption fine structure.

Figura 14 – Estabilidade catalítica na reação de PROX-CO na temperatura de 50 °C para os catalisadores de Pt1/CeO₂ e Pt0.5/CeO₂, empregando $\lambda = 2$ e $\lambda = 1$: (a) conversão de CO (X_{CO}), (b) conversão de O₂ (X_{O2}) e (c) seletividade em CO₂ (S_{CO2})



Fonte: Autoria própria

Na Tabela 4 são apresentados alguns dados da literatura para a atividade catalítica na reação de PROX-CO para catalisadores monometálicos de Pt/CeO₂ preparados por diferentes métodos de síntese.

Através desses resultados foi possível observar que muitos trabalhos reportados na literatura alcançam um máximo de conversão de CO em temperaturas apenas acima de 80 °C. Somente alguns poucos resultados descreveram a conversão máxima de CO em baixas temperaturas, com valores de seletividade em CO₂ em torno de 40 %.

Método de Síntese	Ativação do Catalisador (a)	Teor de Pt (%m)/CeO ₂ Suporte	Dispersão (D) Diâmetro (Ø) Pt (nm)	Composição do Gás Reagente (%vol)	λ	T (°C) ^(b)	XCO (%)	SCO ₂ (%)	Ref.
Impregnação Úmida / Pt(NH)3(OH)2	- Calcinação a 500 °C com ar - Redução a 400°C em H ₂	1 %m / Rhodia Catalysts & Electronics	D = 53 %	70% H ₂ 5%CO 2–5%O ₂ balanço de He	1	100	78 95	80 48	Wootsch et al., 2004
Impregnação Úmida / Pt(NH)3(OH)2	- Calcinação a 400 °C com ar - Redução a 300°C em H ₂	0,54 %m / Rhodia	$D = 71 \%$ $\emptyset = 1,3$ nm	1% CO, 60% H ₂ , 0-1,5% O ₂ balanço He	1 2	90 80	55 94	55 47	Ayastuy et al., 2006
Impregnação Úmida / Pt(NH)3(OH)2	- Calcinação a 500 °C com ar - Redução a 400°C em H ₂	1 %m / Rhodia	D = 62 %	1% CO, 0,4-1% O ₂ balanço de H ₂	1 2	110 110	65 83	66 42	Pozdnyak ova et al., 2006
Impregnação Úmida / Pt(NH)3(OH)2	- Calcinação a 500 °C em ar - Redução a 400°C em H ₂	1 %m / Rhodia	D = 62 %	1% CO, 1% O_2 balanço de H_2	2	75	95	50	Teschner, et al., 2006 Teschner et al., 2007
Deposição e Redução com formaldeído	- Calcinação a 200 - 225 °C com ar	0,43 %m / CeO ₂ síntese via co-precipitação com ureia	D = 61 %	50% H ₂ , 1% CO, 0,5% O ₂ balanço de He	1	100	25	50	Polster et al., 2010
Processo Radiolítico	Sem tratamento	2,2 %m / NanoTek, C. I. Kasei Co	$\emptyset = 3-4$ nm	1% CO, 0,5-2% O ₂ , 60-67,2% H ₂ balanço N ₂	1 4	80 60	65 100	65 25	Kugai et al., 2012
PVA/Redução com Borohidreto	- Calcinação a 400 °C em ar - Redução a 400 °C em H ₂	1 %m / CeO ₂ 3DOM ^(c)	$\emptyset = 5 \text{ nm}$	1% CO, 1%O ₂ , 50% H ₂ balanço de He	2	70	85	85	Liu Y. et al., 2013
Impregnação a seco	- Redução a 200 °C em H ₂	0,5% m / Método hidrotérmico céria tipo varas (r), cubos (c) e octaedros (o)	Ø = 1,5 − 2 nm	1%CO, 1%O ₂ , 50%H ₂ balanço de N ₂	2	60 (r) 100(c) 100(o)	85 60 65	40 45 30	Gao et al., 2013
Impregnação com Pt(NH ₃) ₄ (NO ₃) ₂	- Calcinação a 500 °C em ar - Redução a 500°C com H ₂	1 %m / co- precipitação com excesso de ureia		$\begin{array}{c} 2\% \text{CO}, 2\% \text{O}_2, \\ 20\% \text{H}_2 \\ \text{balanço de He} \end{array}$	2	120	85		Jardim et al., 2015
Síntese por combustão H2PtCl ₆	Redução a 400°C em H ₂ e ciclos de PROX	1%m / combustão do (NH ₄) ₂ Ce(NO ₃) ₆	Ø = 2-6 nm	2%CO, 2%O ₂ , 48%H ₂ balanço de He	2	140	95	50	Nguyen et al., 2015
Impregnação com H ₂ PtCl ₆	-Calcinado a 500°C em ar -Redução a 250°C em H ₂	1%m / Ti _x Ce _(1-x) O ₂ via sol-gel	$\emptyset = 2 \pm 0,5 \text{ nm}$	20–70% H ₂ 2% CO 2% O ₂ 5% CO ₂ 5% H ₂ O balanço de He	2	110	80	40	Rico- Francés et al., 2016 Rico- Francés et al., 2017
Método hidrotérmico assistido por glicose	- Calcinado entre 350-600 °C ar - Redução a 400°C em H ₂	1%m/ uso de CeCl ₃ .7H ₂ O	Ø = 6- 12 nm	1%CO, 1% O ₂ , 70% H ₂ balanço de He	2	90-100	75-80	40	Carvalho, et al., 2018
Método de Redução por Álcool	Sem tratamento	1 %m / CeO ₂ Sigma-Aldrich (Ø ≤ 25 nm)	Ø < 2 nm	1%CO 0.5 - 1% O ₂ balanço de H ₂	1 2	50 50	63 83	59 57	Este trabalho

Tabela 4 – Desempenho catalítico na reação de PROX-CO apresentado na literatura para catalisadores monometálicos de Pt/CeO $_2$

(a) Antes do Ensaio Catalítico

(b) Temperatura para máxima conversão do CO

(c) Macro e meso poros ordenado tridimensionalmente, usando como templates esferas de poliestireno de ~200 nm

Fonte: Adaptado de QUEIROZ et al., 2019

Por exemplo, WOOTSCH et al. (2004), em seus estudos utilizando catalisadores de Pt/CeO_2 preparados por impregnação, observaram valores muito semelhantes aos reportados na Figura 13, para conversão de CO e seletividade em CO₂ usando o fator de lambda variando entre 0.8 e 2.0, porém a maior atividade foi alcançada na temperatura de 100 °C.

KUGAI e colaboradores (2012) prepararam o catalisador Pt/CeO₂ (2,2 %m de Pt) por processo radiolítico e obtiveram uma conversão máxima de CO de 100 % a 60 °C, porém apenas 25 % de seletividade em CO₂ foi obtida, usando excesso de oxigênio ($\lambda = 4$).

GAO et al. (2013) prepararam catalisadores de Pt/CeO₂ com diferentes cargas de Pt e diferentes morfologias de suporte de CeO₂ por impregnação úmida. O sólido preparado com 0,5 % em massa de Pt e suportado em bastões de céria mostrou uma conversão máxima de CO de 85 % a 60 °C e seletividade para CO₂ de 40 %, usando $\lambda = 1$.

Já para o método de síntese empregado no presente trabalho, o catalisador com teor de 1 %m de Pt, praticamente o mesmo empregado na maioria dos trabalhos descritos na Tabela 4, levou a formação do catalisador mais ativo e seletivo, a temperaturas mais baixas, de 50 °C, para valores de $\lambda = 1$ e $\lambda = 2$.

Por fim, para ratificar a eficácia do método de redução por álcool na formação de partículas metálicas de Pt durante a síntese dos catalisadores monometálicos de Pt/CeO₂, realizou-se para o catalisador Pt1/CeO₂ procedimento prévio de redução *in situ*, seguido do teste catalítico na reação de PROX-CO sob condição de $\lambda = 1$. Os resultados estão retratados na Figura 15.

Como pode ser visualizado na Figura 15, não houve alterações no comportamento catalítico após a redução da platina em condições controladas de fluxo de hidrogênio. Na temperatura de 50 °C, onde ocorre a máxima conversão de CO, o valor obtido para o catalisador sem pré-tratamento prévio de redução foi de 63 %, enquanto para o sólido reduzido foi de 66 %. Já a conversão de O_2 foi de 100 % nos dois casos e a seletividade em CO_2 praticamente apresentou o mesmo valor, sendo de 59 % e 60 %, respectivamente.

Este experimento pôde confirmar que o método de redução por álcool foi eficaz para produzir catalisadores ativos e seletivos para emprego na reação de PROX-CO. Como demonstrado através das curvas de TPR-H₂, a presença de um terceiro pico de redução na faixa de temperatura entre 100 °C e 200 °C, sugere que o método de síntese produz espécies estáveis de CeO_x diretamente ligadas à Pt.



Fonte: Autoria própria

5.4 Conclusões Parciais

Os resultados obtidos através das técnicas de EDX, DRX e TEM demostraram que o método de redução por álcool, empregado para a preparação dos catalisadores, produz de maneira fácil e eficaz, numa única etapa de síntese, nanopartículas de platina metálica menores que 2 nm.

Os experimentos catalíticos mostram que os catalisadores de Pt/CeO_2 são ativos, seletivos e estáveis para emprego na reação de oxidação preferencial do CO operando em condições de mais baixa temperatura (50 °C) que as comumente reportadas na literatura.

A alta atividade a baixa temperatura pode ser resultado da ótima interação das pequenas partículas de Pt com o suporte céria, levando a um enfraquecimento da adsorção de CO sobre os sítios ativos de Pt e favorecendo a adsorção e dissociação das moléculas de O₂ nos sítios redox na interface Pt/CeO₂.

6 CATALISADORES DE Pt-Fe SUPORTADOS EM CeO₂

6.1 Aspectos Gerais

A oxidação preferencial do monóxido de carbono na presença de excesso de hidrogênio, como previamente discutido, é bem reconhecida pela comunidade científica como uma das soluções mais simples e econômicas para remoção de traços de CO e produção de H₂ limpo, para aplicação em processos que demandam alta pureza desse gás, como é o caso dos dispositivos de células a combustível movidos por H₂ e na produção de amônia (ILIEVA et al., 2010; GAN et al., 2020).

Similarmente, catalisadores de platina suportados em óxidos redutíveis são os mais estudados e promissores para reação de PROX-CO (LIU, G. et al., 2020). Os modelos de reação envolvidos nesses sistemas incluem a quimissorção competitiva de CO e O_2 na superfície da Pt (modelo competitivo de Langmuir-Hinshelwood), reação interfacial entre CO quimissorvido nos átomos de Pt e O_2 quimissorvido no suporte redutível (modelo não-competitivo de Langmuir-Hinshelwood) e ainda, a participação de oxigênio da rede do suporte na reação (modelo de Mars-van Krevelen).

Entretanto, a atividade e seletividade catalíticas na faixa de operação típica desses processos (entre ambiente e 200 °C) são afetadas pela forte adsorção do CO sobre a platina, que leva a um envenenamento da superfície do catalisador, dificultando a adsorção e dissociação das moléculas de oxigênio, necessárias para conversão do CO. Portanto, enfraquecer a força de adsorção do CO e promover a ativação do O_2 em temperaturas mais baixas tornam-se etapas cruciais.

Nesse sentido, uma abordagem na busca por sistemas catalíticos mais ativos, estáveis e seletivos refere-se, além do uso de suportes redutíveis como é o caso da céria, à adição de promotores metálicos, os quais têm como papel principal atuar como distintos sítios ativos para a adsorção não competitiva e dissociação das moléculas O_2 (modelo não-competitivo de Langmuir-Hinshelwood), levando a um aumento da atividade catalítica. De mesma maneira, a introdução do segundo metal pode induzir à transferência de elétrons entre os dois metais e enfraquecer a adsorção de CO, promovendo um aumento na oxidação seletiva de CO (JING et al., 2020). A presença de um segundo metal também pode proporcionar uma redução do teor do metal nobre na composição do catalisador, fornecendo sistemas catalíticos economicamente mais competitivos, mantendo a alta atividade e seletividade (DAGLE et al., 2011).

Várias espécies metálicas, tais como ferro (LIU, G. et al., 2020) estanho (MOSCU et al., 2018), rutênio (RAH et al., 2020), níquel (PAN et al., 2018) ou cobalto (NUÑEZ et al., 2016), têm sido consideradas como candidatas promissoras a serem adicionadas aos catalisadores de Pt, com papel não somente de promotores, mas também podendo atuar como dopantes e/ou suportes.

No presente trabalho, os promotores ferro, estanho e rutênio foram escolhidos como promotores dos catalisadores de Pt/CeO₂ aplicados na reação de PROX-CO, buscando prover distintos sítios ativos para adsorção dissociativa de O₂. Estas espécies foram escolhidas, tendo como base o conhecimento técnico-científico de estudos do grupo de pesquisa do LabH2 (Laboratório de Hidrogênio no Centro de Célula a Combustível e Hidrogênio – IPEN), bem como, relativo baixo custo e fácil disponibilidade de matérias primas precursoras.

Esse Capítulo apresenta o estudo empregando o ferro como um dos componentes ativos no catalisador de Pt/CeO₂, enquanto os comportamentos do estanho e rutênio são apresentados nos capítulos subsequentes.

O ferro é o elemento mais abundante da Terra, correspondendo à aproximadamente 35 % da massa total do planeta (OLIVEIRA, L. et al., 2013). Os principais minérios de ferro de ocorrência natural são hematita com 70 % em massa de ferro, a goetita e a magnetita, que apresentam em suas composições, teores médios de Fe de 63 % m e 72 % m, respectivamente (OLIVEIRA, L. et al., 2013; POURAN et al., 2014; DIAS et al., 2018). A grande parte da produção destes minérios de ferro é destinada à indústria siderúrgica para a produção de aço, para os setores de infraestrutura, indústria de base e habitação.

A literatura descreve pelo menos 16 espécies de óxidos e hidróxidos de ferro (BERNAL et al., 1959; CORNELL e SCHWERTMANN, 2003; POURAN et al., 2014). A magnetita (Fe₃O₄), goetita (α -FeOOH), maghemita (γ -Fe₂O₃) e hematita (α -Fe₂O₃) são os mais amplamente empregados no campo da adsorção e catálise, devido a diversidade de propriedades físico-químicas, magnéticas, elétricas e morfológicas, que os tornam muito importantes do ponto de vista científico e tecnológico (OLIVEIRA, L. et al., 2013; POURAN et al., 2014).

Nos processos adsortivos, os óxidos de ferro são utilizados, por exemplo, como alternativas para remediação de solo poluído, águas subterrâneas e águas residuais e também na indústria de petróleo, gás e biogás para remoção de compostos sulfurados, a exemplo do H_2S (LING et al., 2019; CLARIANT, 2020; CRISTIANO et al., 2020;).

Na área da catálise, os óxidos e hidróxidos de ferro são largamente utilizados, sendo protagonistas em diversos processos catalíticos comerciais, como na síntese de amônia e a síntese de Fischer-Tropsch, na remoção de CO pela reação de *shift* em alta temperatura (reação de HTS), hidrotratamento, polimerização de olefinas, isomerização, oxidação e fotocatálise (SHAFER e JACOB, 2020). Tal larga aplicação se deve, além da baixa toxicidade e baixo custo, em particular, a sua química redox (principais estados de oxidação +2 e +3). Como mostra a Equação 6.1, em condições apropriadas, quase todo óxido de ferro pode ser convertido em pelo menos dois outros dois óxidos (SESHAN et al., 1981; CORNELL e SCHWERTMANN, 2003), como no caso da hematita e a goetita, que são termodinamicamente mais estáveis e em condições oxidantes participam de muitas rotas de transformações.

$$Fe^{0} \leftrightarrow FeO \leftrightarrow Fe_{3}O_{4} (Fe^{+2}Fe_{2}^{+3}O_{4}) \leftrightarrow \gamma Fe_{2}O_{3} \leftrightarrow \alpha Fe_{2}O_{3} \leftrightarrow FeOOH$$
 Eq. (6.1)
Fe wüstite magnetita maghemita hematita goetita

Na reação de PROX-CO, os óxido de ferro têm sido extensamente adicionados à composição de catalisadores suportados de Pt, produzindo sistemas bimetálicos com alta atividade catalítica, notadamente operando na faixa de temperatura de 80 °C a 120 °C (LIU, K. et al., 2012; SONG et al., 2019; LIU, G. et al., 2020).

O principal papel das espécies de ferro presentes nos catalisadores suportados de platina para aplicação na reação de PROX-CO, é simultaneamente, fornecer sítios de adsorção e dissociação das moléculas de oxigênio, em especial pelos sítios contendo espécies de Fe^{+2} , já que são espécies com excelente habilidade na adsorção do O_2 ; e diminuir a força da adsorção do monóxido de carbono sobre a platina, pela transferência de carga na interface com os átomos de Pt, modificando o centro da banda d e portanto, enfraquecendo a adsorção da ligação Pt-CO (LIU e LOU, 2013; SONG et al., 2019; CAO et al., 2019; LIU, G. et al., 2020). Adicionalmente, a presença de espécies de ferro podem melhorar a resistência à desativação pela presença de CO₂ na corrente rica de H₂ (TABAKOVA et al., 2011).

KOTOBUKI et al. (2005) investigaram a reação de PROX-CO com catalisadores contendo platina e ferro suportados em zeólita mordenita (na forma sódica, nomeada no trabalho como M). Os metais Pt^{+2} e Fe⁺³ foram impregnados na modernita pelo método convencional de troca iônica. Previamente aos testes catalíticos, os catalisadores foram submetidos à tratamento térmico a 300 °C, sob fluxo de oxigênio por uma hora e em seguida, com H₂ por mais uma hora. Os resultados dos testes catalíticos mostraram 100 % de conversão de CO e O₂ e 100 % de seletividade em CO₂ a 50 °C, para um catalisador contendo 4 %m de Pt e 0,5 %m de Fe, empregando uma corrente rica em hidrogênio com $\lambda = 1$. Segundo os autores, as análises de XANES mostraram que nas cavidades da modernita estavam depositadas pequenas partículas de platina na forma metálica, ao passo que nas vizinhanças encontrava-se o ferro, predominantemente na forma de FeO.

Através das análises de quimissorção de CO, H_2 e O_2 para o catalisador de Pt-Fe/M em comparação com os sólidos Pt/M e FeO/M, foi possível identificar que os sítios de Pt atuam como sítios de adsorção de CO e as espécies de FeO como sítios exclusivos para adsorção e dissociação das moléculas de O_2 . O CO adsorvido na Pt e O adsorvido no sítio de Fe reagem imediatamente, mesmo a 50 ° C, uma vez que ambos os reagentes se encontram em sítios vizinhos. Os autores propuseram um mecanismo bifuncional, como mostra a Figura 16. Todavia, os autores não conseguiram explicar claramente a razão pela qual os sítios de Pt nos sólidos Pt/M ou Pt-Fe/M foram poucos ativos para a reação de oxidação do H_2 nas condições de PROX-CO empregadas.





Fonte: Adaptado de KOTOBUKI et al., 2005

GOSAVI e BNIWALE (2013) estudaram o efeito da combinação da perovskita de LaFeO₃ e CeO₂ utilizados como suportes no catalisador de Pt na reação de PROX-CO. Os autores sintetizaram a perovskita por dois métodos, via precipitação com amônia, utilizando como precursores, complexos de Fe e La com quitosana e pelo método sol-gel¹³. Em ambos os métodos, a céria comercial foi adicionada durante a síntese da perovskita, enquanto a platina, nas frações mássicas de 0,5 %, 1 %, 2 % e 5 %, foi depositada via impregnação úmida no suporte LaFeO₃-CeO₂, previamente sintetizado. Para remoção da quitosana, os catalisadores foram calcinados a 800 °C.

Os resultados dos testes catalíticos mostraram um melhor desempenho do catalisador 1%Pt/LaFeO₃-CeO₂, com conversão de CO de 99.8 % (CO < 30 ppm no efluente gasoso) e seletividade de 95.7 % na temperatura de 100 °C. O catalisador contendo 0,5 % de Pt apresentou uma menor conversão de CO, enquanto o catalisador contendo 5 % de Pt levou a uma maior oxidação do H₂. Segundo os autores, a atividade catalítica na reação de PROX-CO foi devida a alta dispersão das partículas de Pt e Fe, ao efeito sinérgico entre LaFeO₃ e CeO₂, bem como a emprego do método de síntese via complexo metálico de quitosana, que produziu uma estrutura altamente porosa, desejável para melhor acesso do reagente aos sítios ativos.

ZHANG, H. e colaboradores (2015) estudaram a reação de PROX-CO com catalisadores bimetálicos de Pt-Fe suportados em negro de fumo (Vulcan XC-72R), com fração mássica de 4 % e diferentes razões molares Fe/Pt (0,07; 0,10; 0,20 e 0,25). A síntese ocorreu em um reator pressurizado com argônio a 2 atm, em pH 13, mantendo o precursor por 3 horas na temperatura de 130 °C. Os autores observaram excelente desempenho catalítico com 100 % de conversão de CO na faixa de temperatura de 40 °C a 80 °C, o qual foi atribuído à ativação eficiente das moléculas de oxigênio por espécies de Fe metálico, localizadas na superfície da platina.

Para obtenção destas espécies, os autores empregaram o método de síntese do poliol livre de surfactante, no qual as nanopartículas de Pt serviram como catalisador para extrair átomos de hidrogênio do poliol (etileno glicol) e reduzir os íons Fe⁺³ à sua forma

¹³ Em linhas gerais, o método de síntese sol-gel ou pectização refere-se a rota de síntese na qual ocorre uma transição do sistema sol para um sistema gel, envolvendo reações de hidrólise e condensação do precursor, que permitem a formação de partículas de tamanho coloidal (sol) e posterior formação da rede tridimensional (gel). Os precursores são sais inorgânicos ou compostos orgânicos, tipicamente um ácido e base (DISLICH, 1986; ZARZYCKI, 1997).

metálica, favorecendo a deposição da maioria das espécies Fe nas superfícies das partículas de Pt.

RO e colaboradores (2018) estudaram o papel dos sítios interfaciais de $Pt-Fe_xO_y/SiO_2$ na oxidação do CO. Os autores realizaram a síntese dos catalisadores bimetálicos a partir do método de reações controladas de superfície (CSR¹⁴, do inglês *controlled surface reactions*) para depositar as espécies de ferro nas nanopartículas de Pt, com diferentes razões atômicas de Fe/Pt, usando precursores orgânicos e redução com H₂ a 300 °C.

Embora os experimentos tenham sidos realizados na ausência de hidrogênio, o trabalho observou um aumento na conversão de CO em aproximadamente 700 vezes para o catalisador bimetálico Pt-Fe/SiO₂ em relação ao catalisador monometálico Pt/SiO₂. Segundo os autores, através de medidas cinéticas, observou-se um decréscimo na energia de ativação na reação de oxidação do CO sobre o catalisador monometálico de Pt/SiO₂ após adição do ferro, levando a uma maior atividade catalítica e esse efeito foi atribuído à ativação do O₂ na interface Pt-Fe_xO_y. As análises de XPS para o catalisador PtFe_{0.2}/SiO₂ mostraram a presença de Fe⁰, indicando a coexistência de ferro metálico e óxido de ferro. Contudo, a contribuição das espécies de Fe⁰ diminuiu após a reação com CO e O₂ a 40 °C, indicando que as espécies de Fe são oxidadas nas condições de reação, o que pode levar a uma perda de atividade catalítica.

Recentemente, CAO et al. (2019) relataram o desenvolvimento de um catalisador invertido, que carrega espécies de $Fe(OH)_x$ isoladas nas superfícies de nanopartículas de Pt. Os autores depositaram filmes finos de hidróxido de ferro sobre um catalisador de Pt/SiO₂, empregando um reator de deposição por camada atômica (ALD do inglês *atomic layer deposition*) e investigaram o efeito destas espécies no desempenho catalítico na reação de PROX-CO. O catalisador resultante pôde alcançar 100 % de conversão de CO em temperaturas extremamente baixas, desde aproximadamente -75 °C a 107 °C.

¹⁴ O método de síntese de reações controladas de superfície baseia-se na ideia de induzir uma reação na superfície de uma nanopartícula pré-formada que gera intermediários que podem ser transformados em uma interface bem definida. Após um tratamento redutor de uma superfície metálica como Pt, uma superfície rica em hidreto é formada e é possível ter precursores de complexos organometálicos reagindo e ancorando diretamente nesta superfície (ARAGÃO, 2018b).

Nesse estudo, os autores conferiram a elevada atividade catalítica à formação de sítios ativos de nanopartículas de Pt ancoradas em aglomerados (*clusters*) das espécies de Fe₁(OH)_x. Através de cálculos de DFT¹⁵ (teoria funcional da densidade), mostraram que os sítios interfaciais únicos de Fe₁(OH)_x–Pt reagem prontamente com o CO e facilitam a ativação do oxigênio.

Diante deste cenário, percebe-se que o método de síntese determina a estrutura do catalisador e, consequentemente, parâmetros como as morfologias das nanopartículas de Pt (átomos de Pt coordenados de maneira diferente) e dos promotores (tipos de espécies, exposição de planos cristalográficos específicos), as condições de pré-tratamento (pré-oxidação ou pré-redução do catalisador), condições de reação (ambiente pobre em oxigênio ou rico em oxigênio) podem fornecer informações valiosas para o desenho de catalisadores mais ativos e seletivos.

Por outro lado, os catalisadores para a reação de PROX-CO são sistemas muito complexos e dinâmicos, uma vez que seus comportamentos estão diretamente relacionados às suas propriedades estruturais e eletrônicas com a temperatura e o meio reacional. Além disso, busca-se sempre o emprego de tecnologias de preparação que possam ser transferidas para escala maiores.

Não obstante, a enorme complexidade de catalisadores reagindo em condições reais de operação, em relação aos sistemas ideais estudados em escala de bancada, dificulta o estudo do aspecto da compreensão atomística. Consequentemente, catalisadores reais suportados podem ser simplificados pelos sistemas de modelos até certo ponto (XU, H. et al., 2017).

À vista disso, esse trabalho propôs o desenvolvimento de catalisadores de Pt-Fe/CeO₂ preparados de maneira simples pelo método de redução por álcool, buscando a produção de catalisadores ativos e seletivos na reação de PROX-CO, contendo nanopartículas de Pt e espécies de ferro finamente dispersas sobre o suporte e de fácil transferência para reprodução, até mesmo em escala industrial.

¹⁵ Teoria funcional da densidade (DTF do inglês *Density Functional Theory*) é uma teoria da mecânica quântica usada em química quântica e física do estado sólido para calcular a estrutura eletrônica no estado fundamental de átomos, moléculas e materiais no estado sólido. (fonte: <<u>https://www.sciencedirect.com/topics/physics-and-astronomy/density-functional-theory</u>>. Acesso em: 19 maio 2019).

6.2 Técnicas Experimentais

6.2.1 Preparação dos Catalisadores de Pt-Fe/CeO₂

Os catalisadores de platina e ferro suportados em céria foram preparados de forma a obter o teor mássico metálico de 0,9 %, 0,75 % e 0,5 % para platina, contendo respectivamente, 0,1 %, 0,25 % e 0,5 % de ferro (base Fe). Os catalisadores foram nomeados como Pt0.9-Fe0.1/CeO₂, Pt0.75-Fe0.25/CeO₂ e Pt0.5-Fe0.5/CeO₂.

A adição dos precursores de Pt, do sal de ferro e do suporte céria foi realizada em quantidades suficientes para obter a composição química desejada. Para a síntese dos catalisadores de Pt-Fe/CeO₂, a mistura aquosa de etileno glicol consistiu de 37,5 mL de etileno glicol e 12,5 mL de uma solução aquosa de hidróxido de potássio 0,1 mol/L. O hidróxido de potássio foi utilizado para manter o meio reacional básico (pH = 13) e facilitar a deposição das espécies de oxido-hidróxidos de ferro.

A Figura 17 apresenta, através de um fluxograma, o procedimento de preparação dos catalisadores pelo método de redução por álcool (MRA), conforme foi descrito no Capítulo 4. Para auxiliar nas interpretações das análises de TPR-H₂, adicionalmente foi preparado um sólido contendo 0,5 %m de Fe suportado em céria, empregando as mesmas condições de sínteses descritas na Figura 17, nomeado como Fe0.5/CeO₂.



Figura 17 – Fluxograma de síntese dos catalisadores Pt-Fe/CeO2 preparados pelo MRA

Fonte: Autoria própria

6.2.2 Caracterização dos Catalisadores de Pt-Fe/CeO₂

A caracterização química dos catalisadores compreendeu a determinação dos teores de Pt, Fe e CeO₂ através da técnica de EDX e a determinação do teor de carbono por LECO. Para o estudo das propriedades estruturais e morfológicas, utilizou-se as técnicas de difração de raios X (DRX) e microscopia eletrônica de transmissão (TEM). A técnica de TPR-H₂ foi empregada para verificar se o método de síntese empregado foi eficiente para reduzir toda a platina à sua forma metálica, para estudo das espécies de ferro formadas, bem como observar a ocorrência de possíveis interações das fases ativas com o suporte. As condições empregadas nas caracterizações mencionadas estão detalhadamente descritas no Capítulo 4.

6.2.3 Desempenho dos Catalisadores de Pt-Fe/CeO₂ na reação de PROX-CO

A avaliação do desempenho dos catalisadores de Pt-Fe suportados em céria na reação de PROX-CO foi realizada em fase gasosa, à pressão ambiente, na faixa de temperatura de 20 °C até 150 °C, empregando para concentração de oxigênio na condição de $\lambda = 1$ (condição estequiométrica), com velocidade espacial horária de 30.000 mL.g⁻¹_{cat}.h⁻¹. Os detalhes dos procedimentos adotados nos ensaios catalíticos podem ser verificados no Capítulo 4.

Imediatamente após os testes catalíticos, para todos os catalisadores de Pt-Fe/CeO₂, foi realizado teste de estabilidade catalítica, mantendo a temperatura de reação constante. A partir dos resultados obtidos nos ensaios catalíticos, os experimentos de estabilidade catalítica foram conduzidos, submetendo o catalisador ao fluxo da corrente de PROX-CO, na temperatura constante de 50 °C por 30 horas, seguindo de redução da temperatura de reação para 20 °C, operando nesta condição por mais 10 horas. Este ciclo de estabilidade foi repetido duas vezes.

6.3 Resultados e Discussões

6.3.1 Caracterização dos Catalisadores de Pt-Fe/CeO₂

Na Tabela 5 são mostrados os resultados das composições químicas para os catalisadores de Pt-Fe suportados em céria e demonstram que os teores de platina e ferro presentes nos catalisadores estão próximos aos nominais, considerando-se os desvios inerentes à técnica de EDX, que foi aplicada de maneira semiquantitativa.

Catalisadores	Teores Nominais (%m)		Fração Mássica por EDS (%m)			
	Pt	Fe	Pt	Fe	CeO ₂	
Pt0.9-Fe0.1/CeO ₂	0,90	0,10	0,94	0,12	98,9	
Pt0.75-Fe0.25/CeO ₂	0,75	0,25	0,83	0,23	98,9	
Pt0.5-Fe0.5/CeO ₂	0,50	0,50	0,61	0,47	98,9	

Tabela 5 - Composição química dos catalisadores Pt-Fe/CeO2

Fonte: Autoria própria

Igualmente como notado para os catalisadores monometálicos Pt/CeO₂, os dados na destacados na Tabela 5 demonstram que o método de redução por álcool foi eficiente para depositar sobre o suporte a platina e o ferro e que não houve processo de lixiviação dos metais durante a etapa de lavagem dos materiais. Para as análises de EDX é importante atentar que a determinação dos teores de Pt e Fe abaixo de 1 %m apresentam maiores desvios nas análises, pois são concentrações próximas do limite de quantificação da referida técnica analítica.

Na Tabela 6 são apresentados os resultados obtidos na determinação do teor de carbono presente nos catalisadores preparados nesse estudo.

Tabela 6 – Teor de carbono nos catalisadores de Pt-Fe/CeO2

	Teor de Carbono Total (ppm)			
Catalisadores	Catalisador novo (não reagidos)	Catalisador exausto (reagido)		
Suporte CeO ₂	605	-		
Pt0.9-Fe0.1/CeO ₂	400	400		
Pt0.75-Fe0.25/CeO ₂	300	520		
Pt0.5-Fe0.5/CeO ₂	632	721		

Fonte: Autoria própria

O suporte céria apresentou teor de carbono de 605 ppm, que é considerado teor aceitável, de acordo com o fabricante. Comparando-o com os teores de carbono medidos nos catalisadores novos (não reagidos), nota-se que não houve incremento significativo no teor de carbono, que poderia ser oriundo de resíduos da decomposição do etileno glicol durante a preparação dos catalisadores pelo método de redução por álcool. Esses resultados também demonstram que a lavagem do catalisador foi realizada de maneira eficiente, sendo removido quase por completamente o etileno glicol não reagido, em excesso no meio reacional. Semelhantemente, os dados de teor de carbono para os catalisadores exaustos (reagidos) são próximos dos obtidos para os catalisadores não reagidos, implicando que as condições empregadas nos testes catalíticos para a reação de PROX-CO, seguido do teste de estabilidade catalítica, não leva a formação de depósitos de carbono.

A técnica analítica utilizada para determinação de carbono total também realiza simultaneamente análises de enxofre total. Para as amostras descritas na Tabela 6, não foi observado teores de enxofre dentro do limite de quantificação da técnica, que está abaixo de 100 ppm. Este fato atesta a pureza dos reagentes utilizados nesse trabalho.

A estrutura cristalina dos catalisadores foi examinada pela técnica de difração de raios X e os difratogramas obtidos para os catalisadores Pt0.9-Fe0.1/CeO₂, Pt0.75-Fe0.25/CeO₂ e Pt0.5-Fe0.5/CeO₂ são exibidos na Figura 18 em comparação com o padrão de difração para a céria empregada como suporte.





Fonte: Autoria própria

Através dos perfis de DRX foi possível observar picos de difração para todos catalisadores em $2\theta = 33,3^{\circ}, 32,9^{\circ}, 38,6^{\circ}, 55,8^{\circ}, 66,5^{\circ}, 69,9^{\circ}$ e $82,8^{\circ}$, que são referentes ao padrão de difração da fase cristalina cúbica da céria (PDF#43-1002). As linhas de difração mais intensas referentes aos planos cristalográficos da Pt em $2\theta = 46,5^{\circ}$ (111) e 54,3° (200) (para radiação de Co) não foram observadas nos difratogramas, como pode ser visualizado na Figura 18(b), que retrata uma ampliação dos difratogramas nesta região. Da mesma forma, os perfis de difração não mostraram a presença de fases cristalinas para óxidos e hidróxidos de ferro ou mesmo para o ferro metálico.

Analogamente como discutido anteriormente, as hipóteses são que tanto a Pt quanto as espécies de Fe estão finamente distribuídos sobre a CeO_2 , na forma de nanopartículas com tamanhos menores que 5 nm, o que dificulta suas identificações pela técnica de DRX, principalmente devido a céria se apresentar bastante cristalina. Além disso, deve-se levar em consideração também o fato de que as espécies de ferro encontram-se presentes em baixas concentrações, bem como a possibilidade da existência de fases amorfas.

Estes achados estão alinhados com as observações da literatura. Por exemplo, nos trabalhos de ZHANG, H. e colaboradores (2016), as análises de difração de raios X para o catalisador bimetálico de Pt-Fe/C, contendo 4 %m de Pt e razões molares de Fe/Pt na faixa de aproximadamente 0,07 e 0,30, não mostraram perfis de difração para espécies de ferro e esse resultado foi atribuído a presença destas espécies de tamanhos bem pequenos e bem distribuídas sobre o suporte.

Por outro lado, os autores identificaram os picos cristalográficos característicos da Pt com estrutura *fcc* (cúbica de face centrada). No entanto, relataram que as partículas de platina apresentavam-se em tamanhos menores que 2 nm e que todos os picos de difração da Pt no catalisador PtFe_x/C apresentaram as mesmas posições e valores, quando comparados ao catalisador monometálico de Pt/C, independente das cargas de Fe.

As Figuras 19 a 21 retratam as imagens de TEM para os catalisadores de $Pt-Fe/CeO_2$ e a Figura 22 exibe as micrografias para o catalisador $Pt0.75-Fe0.25/CeO_2$ exausto, após submetido ao teste catalítico na reação de PROX-CO, seguido do teste de estabilidade catalítica.



Figura 19 – Imagens de microscopia eletrônica de transmissão para o catalisador Pt0.9-Fe0.1/CeO2

Fonte: Autoria própria

Figura 20 – Imagens de microscopia eletrônica de transmissão para o catalisador Pt0.75-Fe0.25/CeO₂



Fonte: Autoria própria



Figura 21 – Imagens de microscopia eletrônica de transmissão para o catalisador Pt0.5-Fe0.5/CeO2

Fonte: Autoria própria

Figura 22 – Imagens de microscopia eletrônica de transmissão para o catalisador usado Pt0.75-Fe0.25/CeO₂ após reação de PROX-CO e teste de estabilidade



Fonte: Autoria própria

Os resultados das análises de TEM revelam que há poucas unidades de partículas de platina nas imagens, permitindo apenas superestimar os diâmetros médios para os catalisadores Pt0.9-Fe $0.1/CeO_2$ e para as amostras do catalisador

Pt0.75-Fe0.25/CeO₂ antes e após a reação de PROX-CO, como sendo valores menores que 2 nm. Portanto, a distribuição do tamanho de partícula através da construção de histogramas não pôde ser determinada devido à dificuldade de identificar e medir corretamente um número de pelo menos 100 partículas nestas dimensões.

Já para o catalisador Pt0.5-Fe0.5/CeO₂, pelas imagens de TEM na Figura 21, realizadas em duplicata para confirmação dos resultados, não foi possível identificar e estimar o diâmetro das nanopartículas de Pt, devido ao pouquíssimo número de unidades de partículas disponíveis para contagem e determinação dos seus tamanhos e nesse caso, considerou-se também a influência da baixa concentração metálica, que dificulta a obtenção destas medidas.

As imagens revelam ainda uma estrutura complexa, contendo cristalitos da céria e as poucas unidades distintas de Pt na forma arredondada e distribuídas aleatoriamente, distinguindo-se pela diferença de contraste (aparecendo como pontos escuros). Nas imagens de TEM não se observou a presença de espécies de ferro, tais como oxihidróxidos ou partículas metálicas. As manchas escuras nas imagens não foram consideradas como possíveis espécies de ferro, uma vez que aparecem também nas micrografias dos catalisadores monometálicos Pt/CeO₂.

Comparando-se as micrografias de TEM para os catalisadores Pt0.9-Fe0.1/CeO₂ e Pt0.75-Fe0.25/CeO₂ com as obtidas para o catalisador monometálico Pt1/CeO₂ (Figura 9), cujo teor de 1 %m de Pt é próximo aos teores desses catalisadores bimetálicos, nota-se que a presença do ferro afetou a morfologia dos sólidos, uma vez que foram visualizadas poucas partículas de diâmetros bem pequenos, dispersos e sem indicação de aglomeração de partículas. Esta observação aponta para o sentido de que a adição do Fe pode inibir a agregação de nanopartículas de Pt em alguma extensão. Uma possível razão seria que a presença de Fe retarda o crescimento de cristalitos de Pt.

As partículas de Pt nas imagem de TEM são geralmente observadas como contraste escuro (OZAWA et al., 2019) e embora as partículas de Pt tenham sido raramente observadas, as análises de EDX confirmam a presença da Pt e do Fe nos níveis esperados, o que indica que estas espécies estão bem suportadas na superfície da CeO₂.

Para confirmar esta observação, foi realizado o tratamento matemático de FTT via programa *ImageJ* em algumas imagens de TEM em alta resolução. As partículas cristalinas de CeO_2 apresentam-se como planos de cristal resolvidos para um espaçamento (111) de 0,31 nm em todos os catalisadores bimetálicos, corroborando os resultados obtidos nas análises de DRX.

Por outro lado, a identificação dos planos cristalinos para as nanopartículas de Pt pôde somente ser calculada para o catalisador Pt0.9-Fe0.1/Ce O_2 , encontrando-se valores de distância interplanar de 0,22 nm e 0,19 nm, características dos planos cristalinos (111) e (200) para a platina de estrutura cúbica de face centrada (*fcc*).

Ainda que não tenha sido possível identificar os planos cristalinos para os catalisadores Pt0.75-Fe0.25/CeO₂ e Pt0.5-Fe0.5/CeO₂, os achados sugerem que as partículas de Pt estão bem suportadas e dispersas na superfície da céria para todos os catalisadores de Pt-Fe/CeO₂. Já o ferro parece atuar como um promotor textural, estabilizando as nanopartículas de Pt, dificultando seu crescimento e estabilizando a dispersão, o que leva à obtenção de partículas bastante pequenas, que são de difícil visualização nas condições empregadas nas análises de TEM.

Resultados similares aos deste trabalho foram igualmente observados por ZHANG, H. et al. (2015) com catalisadores de Pt-Fe_x/C, com "x" correspondendo à diferentes teores de ferro. Através das análises de TEM, os autores conseguiram apenas estimar os tamanhos médios de partículas de Pt como sendo cerca de 2 nm e também determinaram o espaçamento interplanar em 0,23 nm, atribuído ao plano cristalino (111) da estrutura *fcc* da platina. A partir desses achados, juntamente com os resultados de DRX, os autores concluíram que nem liga nem solução sólida foram formadas entre Pt e Fe, sugerindo que o Fe estava altamente disperso e dificultou a agregação das nanopartículas de Pt.

Já GÓMEZ-MONSIVÁIS et al. (2017) utilizaram a técnica de TEM para estudar a morfologia dos catalisadores de Pt/C e PtFe/C sintetizados pelo método de redução química (com uso de surfactantes e redução com ácido ascórbico e borohidreto de sódio). Os autores observaram um ligeiro aumento no tamanho de partículas da Pt com a introdução do ferro, sendo em torno de 3 nm para o catalisador PtFe/C e 2 nm para Pt/C. Em contrapartida, os autores calcularam as distancias interplanares e descreveram uma redução no espaçamento das planos cristalinos (111) da estrutura *fcc* da platina com a adição do ferro na composição do catalisador, reivindicando que esse efeito foi devido à incorporação do ferro na rede cristalina da platina.

Em continuidade ao estudo da formação das fases ativas, os catalisadores Pt-Fe/CeO₂ foram submetidos à análises de TPR-H₂, de maneira também a qualificar o método de redução por álcool na síntese de nanopartículas reduzidas de Pt, bem como observar possíveis interações existentes entre a Pt e as espécies de Fe e Ce.

A Figura 23 exibe os perfis de TPR-H₂ para os catalisadores Pt0.9-Fe0.1/CeO₂, Pt0.75-Fe0.25/CeO₂ e Pt0.5-Fe0.5/CeO₂ em comparação com o suporte CeO₂ e com o sólido isento de platina, Fe0.5/CeO₂. Este último foi preparado com o objetivo de estudar os perfis de redução característicos de espécies isoladas de ferro, proporcionado assim um melhor entendimento das possíveis interações existentes com a Pt e com a céria.





Numa primeira interpretação, as curvas de TPR indicam que o método de redução por álcool foi eficiente para reduzir a platina no meio contendo espécies de ferro. Esse fato é corroborado pela ausência de picos de consumo de hidrogênio em temperaturas menores que 200 °C (ARAGÃO et al., 2018a; OZAWA et al., 2019; WANG, H. et al., 2019; WANG, T. et al., 2020), que é a região onde normalmente ocorre a redução da platina.

Os perfis de TPR apresentam-se similares para os três catalisadores Pt-Fe/CeO₂, nos quais se observa dois picos principais de redução, que estão presentes, independentemente do teor de Pt e de Fe na composição dos catalisadores.

Fonte: Autoria própria
Como já discutido anteriormente, está bem documentado na literatura que a redução da céria com hidrogênio ocorre em duas etapas, sendo a primeira em temperatura mais baixa (entre 400 °C e 600 °C), referente à redução do oxigênio de superfície, mais facilmente redutível; e outra, em mais altas temperaturas (acima de 700 °C), relacionada à remoção de oxigênio no interior da estrutura céria (TABAKOVA et al., 2011; CARVALHO et al., 2018).

Nos catalisadores Pt-Fe/CeO₂, notou-se que o pico de redução na temperatura de 460 °C, assinado para o suporte CeO₂, foi deslocado para as temperaturas de 417 °C para o catalisador Pt0.5-Fe0.5/CeO₂, 398 °C no caso do catalisador Pt0.75-Fe0.25/CeO₂ e 380 °C para o sólido Pt0.9-Fe0.1/CeO₂. Assim como observado para os catalisadores monometálicos, a presença de uma maior quantidade de Pt leva à um maior deslocamento do pico de redução do oxigênio de superfície da céria, para temperaturas mais baixas, indicando a existência de interações platina-suporte.

Interessantemente, os perfis de TPR dos catalisadores Pt-Fe/CeO₂ não mostram diferenças significativas nos deslocamentos destas temperaturas quando comparados às temperaturas observadas para os catalisadores monometálicos (Figura 11), para os quais observou-se picos de consumo de hidrogênio em 418 °C e 382 °C, respectivamente para Pt0.5/CeO₂ e Pt1/CeO₂. Esse comportamento confirma a forte interação metal-suporte, com preferencia na formação da ligação Pt-Ce e Pt-O-Ce.

Já para o segundo pico da TPR, localizado na temperatura de 790 °C no caso do suporte de CeO₂, observou-se apenas um leve deslocamento da temperatura, similar para os três catalisadores de Pt-Fe/CeO₂, bem como para o sólido Fe0.5/CeO₂ (isento de Pt).

No que diz respeito às espécies de ferro, os perfis de redução de seus oxihidróxidos, do mesmo modo, estão bem divulgados na literatura, como mostra a Equação 6.2, onde os hidróxidos de ferro e, em particular a goetita (espécie mais comum hidróxido de ferro), sofrem desidratação para formação da hematita, que é reduzida para magnetita em temperaturas acima de 350 °C. A magnetita formada é então reduzida para ferro metálico em mais altas temperaturas. As etapas de desidratação da goetita e redução da hematita podem ocorrer simultaneamente (CORNEL & SCHUWERTMANN, 2003; OLIVEIRA et al., 2013).

Goetita
$$\longrightarrow$$
 Hematita \longrightarrow Magnetita \longrightarrow Ferro metálico Eq. (6.2)
T < 350 °C T > 350 °C T > 500 °C

No caso dos catalisadores de Pt-Fe/CeO₂ preparados nesse estudo, é esperado que as espécies de ferro, se depositadas sobre a céria como fases isoladas, estejam predominantemente na forma de oxihidróxidos de ferro, na sua grande maioria como Fe⁺³, uma vez que o método de redução por álcool, empregado para síntese desses catalisadores, não é eficiente para formação de óxidos reduzidos de ferro ou ferro metálico. Nesse caso, como mostra a Equação 6.2, o perfil de TPR-H₂ para as espécies de ferro deveria apresentar picos distintos referentes à redução de Fe⁺³ para Fe⁺² (em temperaturas entre 350 °C e 500 °C) e referente à formação do ferro metálico em temperaturas acima de 500 °C (JOZWIAK et al., 2007; TABAKOVA et al., 2011).

Analisando previamente o perfil de TPR obtido para o sólido Fe0.5/Ce O_2 como exibido na Figura 23, o primeiro pico de redução está localizado a 460 °C, que é a mesma temperatura indicada na TPR do suporte céria, onde ocorre a redução das espécies Ce⁺⁴ de superfície, sugerindo que a presença do ferro não altera o comportamento redox na superfície do suporte.

Já no caso da região em temperaturas maiores que 460 °C, exibida com um aumento de escala na Figura 24, não foi possível confirmar a presença de outros picos de consumo de hidrogênio que poderiam ser associados à redução das espécies de Fe^{+3} à Fe^{+2} e Fe^{+2} à Fe^{0} (LIN, H-Y. et al., 2003; JOZWIAK et al., 2007; KHAN et al., 2008).

Figura 24 – Corte na região entre 450 °C e 850 °C nos perfis de TPR-H₂ apresentados para os catalisadores de Pt-Fe/CeO₂ em comparação com o suporte CeO₂ e com Fe0.5/CeO₂



Fonte: Autoria própria

Nesta região da TPR, entre 450 °C e 850 °C, os perfis de TPR são similares para os três catalisadores Pt-Fe/CeO₂ e não foi possível estabelecer uma relação entre a concentração de ferro nos catalisadores e seus possíveis processos de redução. Tampouco pôde-se associar a presença da platina com a redução das espécies de Fe, que poderia ocorrer por espalhamento do H₂ da platina para a superfície do óxido de ferro (TROVARELLI, 1996; PEREZ-ALONSO et al., 2006).

A literatura tem notificado diferenças no comportamento de redução das espécies de ferro, quando distribuídas sobre a superfície da céria, formando soluções sólidas através da incorporação dos íons Fe^{+3} na rede do óxido de cério (LUO et al., 2017; SONG et al., 2019) ou em contato íntimo com metais, tais como a platina.

TABAKOVA e colaboradores (2013) estudaram a atividade de catalisadores de ouro suportados em céria dopada por diferentes metais (Fe, Mn, Sn) na reação de deslocamento gás-água, discutindo o papel do método de preparação e a natureza dopante. Empregaram dois métodos para síntese da céria dopada, um via co-precipitação (CP) dos sais de céria e dos dopantes e outro via mistura mecânica (MA) do hidróxido de céria (previamente preparado via co-precipitação) com os óxidos dos dopantes. Nos dois métodos, os catalisadores foram calcinados a 400 °C em fluxo de ar.

Nesse trabalho, os autores empregaram a técnica de TPR-H₂ para estudar o perfil de redução da céria em função do tipo de dopante. No caso do dopante ferro, dois picos de TPR com temperaturas máximas em 387 °C e 590 °C foram observados para o suporte CeFeCP, sendo o primeiro pico conectado à redução de Fe⁺³ a Fe⁰ e o segundo pico, referente ao restante da redução em Fe⁰ e à redução de céria. Esses resultados indicaram a formação de uma solução sólida (Ce-Fe-O), com o ferro incorporado à rede da céria.

No padrão TPR da amostra CeFeMA, três picos de TPR foram observados nas temperaturas de 370 °C, 457 °C e 563 °C, os dois primeiros relacionados à redução do óxido de ferro, característico do processo de redução da hematita para magnetita com wüstite e por fim, a formação do ferro metálico (Fe₂O₃ \rightarrow Fe₃O₄ \rightarrow FeO \rightarrow Fe). Já o pico a 563 °C foi assinado à redução de céria e à formação do ferro metálico restante. A adição de ouro causou uma diminuição significativa nas temperaturas de redução da céria e do ferro, para os dois suportes, com deslocamento da temperatura dos primeiros picos de redução para valores abaixo de 250 °C. Segundo os autores, a formação da solução sólida Ce-Fe-O no catalisador de Au/CeFeCP foi uma das razões pela sua maior atividade catalítica em comparação com o suportado em CeFeMA. Recentemente, NAVAS-CÁDERNAS e colaboradores (2019) estudaram as propriedades catalíticas de catalisadores com 1 %m Pt suportados titânia e contendo óxidos dos metais Fe e Co (10 %m do metal) empregados como "co-suportes", sendo investigados na reação de PROX-CO. Os catalisadores foram preparados pelo método de forte adsorção eletrostática (SEA do inglês *strong electrostatic adsorption*), que segundo os autores, permite obter altas dispersões do metal, através da transferência de prótons entre o complexo metálico e a superfície do suporte.

Os autores utilizaram a técnica de TPR-H₂ para investigar as propriedades dos catalisadores Pt/MO_x/TiO₂. Particularmente no caso do uso do ferro (FeO_x/TiO₂), as análises de TPR mostraram três picos de redução em torno de 400 °C, 480 °C e 540 °C, sendo os dois primeiros picos associados a redução do Fe⁺³ para Fe⁺² e de Fe⁺² para Fe⁰, enquanto o pico em mais alta temperatura foi assinado à redução da titânia.

Já para o catalisador Pt/FeO_x/TiO₂, calcinados a 200 °C e 300 °C, os perfis de TPR apresentaram 4 picos de redução, nas temperaturas em torno de 100 °C, 280 °C, 420 °C - 470 °C e 540 °C. O primeiro pico foi atribuído à redução da Pt, enquanto o pico a 540 °C à redução da titânia. Já os picos de redução a 280 °C e 420 °C - 470 °C foram atribuídos às etapas de redução das espécies oxidadas de ferro, da mesma maneira que as observadas para o suporte FeO_x/TiO_2 . No entanto, os perfis de TPR mostraram um decréscimo nestas temperaturas de redução com a adição da Pt, quando comparados com o suporte sem platina. Os autores reivindicaram que a presença da Pt promove a redução do Fe e do Ti, apontando também que o pico de redução a 280 °C apresenta uma contribuição da redução de espécies oxidadas de ferro em íntimo contato com a platina e essa interação aumenta com o aumento da temperatura de calcinação.

Pelo exposto, é razoável supor que nos catalisadores $Pt-Fe/CeO_2$ como-preparados, devido aos baixos teores de Pt e Fe depositados sobre a céria, parte do ferro estaria distribuído na superfície do suporte, sem afetar sua rede cristalina e outra parte, em íntimo contato com a Pt. Tais hipóteses são coerentes também com os resultados das análises de DRX, TEM e relatos na literatura.

6.3.2 Desempenho dos Catalisadores Pt-Fe/CeO₂ na reação de PROX-CO

Os catalisadores de platina e ferro suportados em céria foram estudados na reação de PROX-CO na faixa de temperatura de 20 °C a 150 °C, empregando condição de $\lambda = 1$ (condição estequiométrica) para concentração de oxigênio. Os resultados de

conversão de CO, conversão de O_2 e seletividade em CO₂ para os catalisadores Pt0.9-Fe0.1/CeO₂, Pt0.75-Fe0.25/CeO₂, Pt0.5-Fe0.5/CeO₂ são exibidos nas Figura 25.



Figura 25 – Atividade dos catalisadores $Pt-Fe/CeO_2$ na reação de PROX-CO: (a) conversão de CO (X_{CO}), (b) conversão de O₂ (X_{O2}) e (c) seletividade em CO₂ (S_{CO2})

Fonte: Autoria própria

Os três catalisadores apresentam alta atividade catalítica na reação de PROX-CO, atingindo a máxima conversão de CO já na temperatura de 20 °C, sendo 66 %, 87 % e 85 %, respectivamente para os catalisadores Pt0.9-Fe0.1/CeO₂, Pt0.75-Fe0.25/CeO₂, Pt0.5-Fe0.5/CeO₂. Com o aumento da temperatura para 50 °C, a conversão de CO para o catalisador Pt0.9-Fe0.1/CeO₂ mantem-se praticamente constante,

enquanto para os dois catalisadores Pt0.75-Fe0.25/CeO₂, Pt0.5-Fe0.5/CeO₂ a conversão decresce em ambos para 79 %. A medida que a temperatura aumenta, todos os catalisadores apresentam queda na conversão de CO, alcançando valores abaixo de 20 % em 150 °C.

Em contraste, a conversão de O_2 aumenta com a elevação de temperatura, atingindo 100 % a 75 °C para os três catalisadores. No caso da seletividade em CO₂, na temperatura de 20 °C, foi de 99 %, 95% e 100 %, respectivamente para os catalisadores Pt0.9-Fe0.1/CeO₂, Pt0.75-Fe0.25/CeO₂ e Pt0.5-Fe0.5/CeO₂, diminuindo com o aumento da temperatura, em função da maior conversão do oxigênio, associada à oxidação do hidrogênio para formação de água.

Os dados mencionados mostram nitidamente que a introdução do ferro efetivamente aumenta a atividade catalítica já em temperatura ambiente. Além disso, observou-se um aumento na conversão de CO, com os três sólidos exibindo melhores desempenhos catalíticos, comparativamente aos monometálicos com teores próximos de Pt, como evidenciado na Tabela 7.

Catalisadores	Conversão de CO (%)		Conversão de O ₂ (%)		Seletividade em CO ₂ (%)	
	20 °C	50 °C	20 °C	50 °C	20 °C	50 °C
Pt0.9-Fe0.1/CeO ₂	66	69	63	99	98	65
Pt0.75-Fe0.25/CeO ₂	87	79	82	95	95	74
Pt0.5-Fe0.5/CeO ₂	85	79	74	98	100	73
Pt1/CeO ₂	7	63	11	100	58	59
Pt0.5/CeO ₂	13	81	16	100	74	73

Tabela 7 – Comparação da atividade catalítica na reação PROX-CO nas temperaturas de 20 °C e 50 °C em λ = 1 para os catalisadores de Pt-Fe/CeO₂ e monometálicos Pt/CeO₂

Fonte: Autoria própria

O melhor desempenho na reação de PROX-CO para os catalisadores já em temperatura ambiente se deve à presença do ferro. Acredita-se que o ferro esteja atuando de forma simultânea, como promotor estrutural, modificando as propriedades eletrônicas da platina, levando a um enfraquecimento da força de adsorção CO-Pt, e como um sítio ativo para adsorção e dissociação das moléculas de oxigênio, viabilizando alta atividade catalítica em temperatura ambiente, como demonstrado na Figura 25 e Tabela 7.

Diversos são os relatos na literatura sobre a atuação do ferro como promotor estrutural para os catalisadores de Pt/CeO₂, destinados à reação de PROX-CO, conforme

demonstram os trabalhos de LIU, K. et al. (2012), XU, H. et al. (2017), LUO et al. (2017), MA, Y. et al. (2018) e CAO et al. (2019). Segundo estes autores, pequenas quantidades de ferro são capazes de modificar as propriedades eletrônicas da platina, levando a um enfraquecimento da ligação Pt-CO. A fraca adsorção do CO sob os sítios de Pt, alinhando a um efeito adicional do Fe em promover a adsorção e dissociação das moléculas de oxigênio nos sítios adjacentes, proporciona maiores conversões de CO, com consequente aumento na seletividade em CO_2 .

Todavia, não se pode deixar de considerar a formação de diferentes sítios ativos entre a Pt, as espécies de Fe e a CeO_2 para adsorção das moléculas de CO e O_2 . De acordo com SONG e colaboradores (2019), os possíveis sítios ativos na reação de PROX-CO com catalisadores de Pt/CeO₂ modificados com óxidos de metais de transição (M = Fe, Co e Ni) podem ser:

(1) CO adsorvido na Pt reage com O₂ adsorvido na Pt
CO-Pt + O-Pt
$$\rightarrow$$
 CO₂ + 2 Pt Eq. (6.3)

(2) CO adsorvido na Pt reage com oxigênio ativo da
$$CeO_2$$

CO-Pt + O-Ce \rightarrow CO₂ + Pt + Ce Eq. (6.4)

(3) CO adsorvido no M reage com O₂ do MO_x
CO-M + O-M
$$\rightarrow$$
 CO₂ + 2 M Eq. (6.5)

(4) CO adsorvido na Pt reage com oxigênio ativo do
$$MO_x$$

CO-Pt + O-M \rightarrow CO₂ + Pt + MO_x Eq. (6.6)

(5) CO adsorvido na Pt reage com oxigênio ativo na interface entre $MO_x e CeO_2 (O_{interface})$ CO-Pt + $O_{interface} \rightarrow CO_2 + Pt$ Eq. (6.7)

Os caminhos descritos nas Equações 6.6 e 6.7 ocorrendo de maneira simultânea, alinhados às caracterizações realizadas nesse trabalho, em particular os perfis de TPR, podem satisfatoriamente explicar os melhores resultados da atividade catalítica na reação de PROX-CO obtidos para os catalisadores Pt0.9-Fe0.1/CeO₂, Pt0.75-Fe0.25/CeO₂ e Pt0.5-Fe0.5/CeO₂. Em analogia à Equação 6.6, as espécies de ferro estariam atuando como sítios ativos para adsorção e dissociação das moléculas de oxigênio, que reagem com

o CO adsorvido nos sítios de platina, seguindo o mecanismo não-competitivo de Langmuir-Hinshelwood.

Já pela Equação 6.7, o aumento da atividade catalítica se daria através das interações entre Pt-FeO_x e Fe-O-Ce, favorecendo a reação entre o CO adsorvido na platina, com oxigênio altamente ativo na interface entre a Pt e FeO_x-CeO₂, que representa uma contribuição do mecanismo Mars-van Krevelen.

Além disso, comparando-se os desempenhos catalíticos entre os três sólidos, os dados na Figura 25 evidenciam que houve um aumento na atividade catalítica quando o teor de ferro foi elevado de 0,1 %m para 0,25 %m, porém, permaneceu praticamente constante quando o teor de ferro foi elevado para 0,5 %m. Esse comportamento parece sugerir que há uma relação entre as quantidades de Pt e espécies de ferro presentes nos catalisadores e sua atividade na reação de PROX-CO.

Uma vez que o aumento do teor de ferro está associado com uma diminuição proporcional do teor de platina e não se observou um efeito significativo na atividade catalítica para estes dois catalisadores em particular, outra hipótese, com base nos dados experimentais obtidos nesse trabalho, seria que a reação de PROX-CO estaria ocorrendo também na interface Pt-FeO_x, assumindo-se que os catalisadores Pt0.75-Fe0.25/CeO₂ e Pt0.5-Fe0.5/CeO₂ teriam quantidades próximas destes sítios ativos, ao passo que o catalisador Pt0.9-Fe0.1/CeO₂ possuiria um menor teor de sítios Pt-FeO_x, o que justificaria sua menor atividade.

O efeito da concentração de espécies de ferro foi estudado por CAO e colaboradores (2019), que preparam catalisadores de Pt/SiO_2 variando o teor de espécies de $Fe(OH)_x$ isoladas nas superfícies de nanopartículas de Pt. Os estudos cinéticos mostraram um aumento no desempenho catalítico na reação de PROX-CO com o aumento do teor de ferro na faixa em torno de 0,05 %m até 0,1 %m, permanecendo a atividade catalítica constante com o aumento do teor de ferro até 0,3 %m de ferro, quando então observaram um decaimento na atividade catalítica, à medida que o teor de ferro aumentou.

Segundo os autores, a dependência da atividade catalítica com o teor de ferro foi atribuída à reação de PROX-CO ocorrendo na interface Pt-FeO_x. Através de análises de EXAFS e XANES, foi possível observar a presença das espécies coordenadas de Fe-O, Fe-Pt e Fe-Fe, correlacionadas ao teor de ferro presente nos catalisadores. Para os sólidos mais ativos, o ambiente de coordenação do Fe permaneceu inalterado quando os conteúdos de ferro diminuíram, enquanto àqueles menos ativos, uma maior contribuição das espécies coordenadas de Fe-Fe foi observada, sendo função da maior concentração de ferro na composição do catalisador.

Já CHEN, H. e colaboradores (2017) realizaram estudos para identificar as fases ativas presentes em catalisadores de FeO_x/Pt aplicados na reação de PROX-CO. A composição do catalisador consistiu de cristais únicos de Pt(111) com nanoilhas de FeO depositadas na superfície da platina, com o átomo de ferro em contato com a platina e a camada de oxigênio mais exposta. Através de técnicas de caracterização *in situ*, os autores identificaram que as ilhas de ferro confinadas na Pt(111) apresentaram centros ferrosos coordenadamente insaturados expostos na interface FeO/Pt(111), que foram identificadas como as estruturas ativas na reação de PROX-CO em temperatura ambiente.

Segundo os autores, a ativação do oxigênio se deu na borda das ilhas de FeO, que reagiu rapidamente com as moléculas vizinhas de CO-Pt para formar CO₂, levando a alta atividade catalítica na reação de PROX-CO. A presença do CO adsorvido na platina apresentou um efeito adicional de evitar a penetração do oxigênio na interface FeO e Pt, evitando dessa forma a oxidação do FeO, o que poderia levar à desativação do catalisador.

Recentemente, NEUMANN e colaboradores (2020) estudaram a reação de oxidação do monóxido de carbono com nanopartículas de Pt com tamanhos variando entre 1 nm e 4 nm, suportadas em Fe₃O₄, com objetivo de investigar os efeitos de tamanho das nanopartículas na forte interação metal-suporte. Estudos cinéticos, experimentos de marcação isotópica com oxigênio 18 (O_2^{18}) e DRIFTS (espectroscopia por refletância difusa no infravermelho médio com transformada de Fourier) foram aplicados para explorar o mecanismo de reação e a superfície do catalisador antes e após pré-tratamentos de redução. Os autores buscaram também entender como a atividade catalítica poderia ser influenciada na presença de Pt e Fe como uma única partícula e se espécies de FeO_x na superfície das nanopartículas de Pt poderiam ser formada nas condições de reação.

Os principais resultados mostraram uma forte interação metal-suporte para o catalisador de Pt/Fe_2O_3 e a Pt como a espécie responsável pela atividade catalítica, que ocorre com oxigênio da rede como espécie ativa, via mecanismo de Mars-van Krevelen. Por outro lado, quando o catalisador foi submetido a um tratamento prévio de redução (na temperatura de 200 °C com 5 % H₂ por 16 h), as espécies superficiais de FeO_x migram para a superfície, encapsulando as partículas de Pt, o que consequentemente, levou a perda de atividade catalítica.

Com base nos resultados obtidos, como exibidos na Figura 25, confrontados com os achados da literatura aqui citados, fica evidenciado o grande potencial dos catalisadores de Pt-Fe/CeO₂, desenvolvidos e produzidos nesse trabalho de maneira simples, através do método de redução por álcool, para aplicação na reação de PROX-CO operando em baixas temperaturas, como exigido pelos dispositivos de células a combustível, particularmente as do tipo PEM.

Para complementar os estudos com os catalisadores de $Pt-Fe/CeO_2$, a estabilidade catalítica destes materiais na reação de PROX-CO foi estudada, submetendo os catalisadores, após o teste catalítico, à ciclos de operação nas condições de PROX-CO nas temperaturas constantes de 20 °C e 50 °C. Os resultados são exibidos na Figura 26.

Figura 26 – Estabilidade catalítica na reação de PROX-CO nas temperaturas de 20 °C e 50 °C para os catalisadores de Pt-Fe/CeO₂: (a) conversão de CO (X_{CO}), (b) conversão de O₂ (X_{O2}) e (c) seletividade em CO₂ (S_{CO2})



Fonte: Autoria própria

Dentre os três catalisadores preparados nesse estudo, o catalisador Pt0.9-Fe0.1/CeO₂, com menor conteúdo de ferro, apresentou maior estabilidade catalítica a 50 °C, por um período de aproximadamente 40 horas. Com a diminuição de temperatura para 20 °C houve uma súbita queda nas conversões de CO e O₂, todavia, o retorno para a condição de temperatura em 50 °C, as conversões foram recuperadas para os patamares iniciais, evidenciando uma desativação reversível.

Quando esse catalisador foi submetido ao ciclo seguinte na temperatura de 20 °C, novamente as conversões de CO e O_2 apresentaram um decaimento, porém nos mesmos níveis obtidos no primeiro patamar a 20 °C.

Já para os catalisadores Pt0.75-Fe0.25/CeO₂ e Pt0.5-Fe0.5/CeO₂, embora uma maior atividade catalítica tenha sido observada, os resultados obtidos mostraram um perfil de desativação com decréscimo nas conversões de CO e O₂ já no início do teste na temperatura constante de 50 °C. Com a redução da temperatura para 20 °C, notou-se comportamento similar ao obtido para o catalisador Pt0.9-Fe0.1/CeO₂, porém com um decréscimo mais acentuado nas conversões CO e O₂. Quando a temperatura retomou ao patamar de 50 °C, as conversões de CO e O₂ não retornaram aos níveis iniciais, mostrando que esses catalisadores desativaram mais fortemente com o tempo de operação. A seletividade em CO₂, por outro lado, manteve-se praticamente constante em todo o tempo de operação, indicando que as taxas de oxidação do CO e H₂ foram reduzidas nas mesmas proporções.

A Figura 27 destaca os resultados do primeiro ciclo do teste de estabilidade na conversão de CO para os três catalisadores investigados, onde é possível observar de maneira mais nitidamente a melhor estabilidade do catalisador Pt0.9-Fe0.1/CeO₂, bem como o perfil desativação dos catalisadores Pt0.75-Fe0.25/CeO₂ e Pt0.5-Fe0.5/CeO₂.

A desativação de catalisadores muitas vezes pode ocorrer por mecanismos complexos, físicos ou químicos, que exigem investigações detalhadas. De maneira simplificada, eles podem ser agrupados em degradação térmica e sinterização (metais e/ou suporte), formação de depósitos de carbono (coque), envenenamento e falhas mecânicas (ARGYLE e BARTHOLOMEW, 2015).

Para as reações de oxidação, a literatura tem mostrado que de um modo geral, os catalisadores de Pt desativam por processos de sinterização da fase ativa ou do suporte, formação de depósitos de carbono e envenenamento (BARTHOLOMEW, 2001; NEYESTANAKI et al., 2004). Particularmente no caso da reação catalítica de oxidação preferencial do CO, a desativação dos catalisadores de Pt suportados também pode se dá pelo envenenamento da superfície catalítica por CO, pela presença de grupos hidroxilas e/ou espécies de carbonatos, bem como pela oxidação do catalisador.

Figura 27 – Perfil ampliado do teste de estabilidade catalítica na conversão de CO para os catalisadores $Pt-Fe/CeO_2$ nas temperaturas de 50 °C e 20 °C



Fonte: Autoria própria

Uma vez que os três catalisadores apresentaram alta atividade catalítica na temperatura de 20 °C CO de e 50 °C (Tabela 7), a causa da desativação por envenenamento de CO fortemente adsorvido na superfície da Pt pôde ser descartada.

Os resultados dos testes de estabilidade catalítica igualmente descartam a possibilidade da desativação por sinterização das fases ativas ou do suporte, uma vez que a sinterização é um processo irreversível, portanto, não teríamos os perfis de estabilidade apresentados na temperatura de 50 °C. Adicionalmente, as imagens de TEM realizadas para o catalisador Pt0.75-0.25Fe/CeO₂ usado (Figura 22) demonstraram que as condições empregadas nos ensaios catalíticos não favoreceu o processo de sinterização, uma vez que não se observou o crescimento de nanopartículas de platina ou mesmo das espécies de ferro. As imagens também não demonstraram mudanças na morfologia da céria.

Com relação à possível incrustação da superfície catalítica por depósitos de carbono, os resultados reportados na Tabela 6 não demonstraram teores significativos de carbono, bem como as condições de temperatura empregadas nos testes catalíticos não são adequadas para promover a reação de decomposição do CO (ROUT el al., 2019).

Ainda assim, considerando que a desativação por formação de coque é um processo reversível, no qual a atividade catalítica pode ser recuperada pelo aquecimento com atmosfera oxidante, como é o caso da corrente reacional de PROX, que contem O₂ na composição, a elevação da temperatura de 20 °C para 50 °C não seria eficiente para limpeza da superfície dos catalisadores, com consequente recuperação da atividade catalítica, como demonstram os resultados, notadamente para o catalisador Pt0.9-Fe0.1/CeO₂.

Baseado nos perfis de desativação dos catalisadores de Pt-Fe/CeO₂ representados nas Figuras 26 e 27, tal como em relatos da literatura, a desativação observada no presente trabalho, notadamente reversível para o catalisador Pt0.9-Fe0.1/CeO₂, parece ser devida à presença de certas espécies na superfície catalítica, muito provavelmente originadas da oxidação do hidrogênio, que estão fracamente adsorvidas, uma vez que se observou recuperação do desempenho catalítico quando a temperatura foi elevada de 20 °C para 50 °C. Contudo, o aumento do teor de ferro no catalisador denotou em um decaimento mais acentuado nas conversões de CO e O₂.

Estes achados são coerentes com trabalhos reportados na literatura. Por exemplo, GOSAVI e BINIWALE (2013) identificaram em seus estudos com catalisadores de platina suportados em ferrita de lantânio e céria aplicados à reação de PROX-CO, que a existência de hidroxilas superficiais impede a adsorção do CO sobre os sítios ativos de Pt, levando a desativação do catalisador.

Já LOPEZ et al. (2016) em seus estudos na reação de PROX-CO na temperatura de 85 °C com o catalisador de Pt-Fe₂O₃/ α -Al₂O₃, explicaram que o perfil de desativação observado foi devido à presença de compostos adsorvidos na superfície do catalisador, provenientes da oxidação do hidrogênio. Segundo os autores, a regeneração do catalisador na temperatura de 230 °C por 3 horas com uma mistura gasosa contendo 10 % de H₂, possibilitou a recuperação de 100 % da atividade inicial.

LOU e LIU (2017) também mostraram em seus estudos, que o catalisador Pt-Fe/γAl₂O₃ apresentou desativação ao longo do período de 30 horas, quando submetido a reação de PROX-CO na temperatura de 30 °C. Os autores discutiram que à formação de espécies de carbonatos fracamente adsorvidas nos sítios ativos de platina foram responsáveis pela perda de atividade catalítica, mas tais espécies só poderiam ser removidas em altas temperaturas.

Por outro lado, um ano antes, ZHANG, H. et al. (2016) acreditavam que reações de oxidação seriam responsáveis pelo decréscimo da atividade quando o catalisador de PtFe/ γ -Al₂O₃ foi submetido a reação de PROX-CO na temperatura de 30 °C. Os autores verificaram um perfil de desativação ao longo do tempo de operação, atribuindo tal comportamento a oxidação das espécies de Fe⁺², que foram identificadas como sítios ativos para adsorção e dissociação das moléculas de oxigênio.

SONG e colaboradores (2019) em seus estudos na reação de PROX-CO com catalisadores de Pt/CeO₂ modificados por óxidos de metais de transição, sendo eles o Fe, Ni e Co, observaram que o catalisador contendo ferro apresentou um decaimento na atividade catalítica na temperatura de 25 °C ao longo de um período de 36 horas. De acordo com os autores, na temperatura ambiente, foram geradas espécies de oxigênio altamente ativas na interface entre Pt e FeO_x-CeO₂, o que levou à formação de vacâncias na céria, que foram então oxidadas pelo oxigênio presente no fluxo da corrente reacional de PROX, resultando na desativação do catalisador.

A investigação mais aprofundada dos mecanismos envolvendo a desativação dos catalisadores de Pt-Fe/CeO₂ destinados à reação PROX-CO, está além do escopo do presente trabalho e, portanto, sujeita à trabalhos futuros.

6.4 Conclusões Parciais

Os resultados obtidos através da caracterização dos catalisadores validaram que o método de redução por álcool em uma única etapa de síntese foi eficiente para produzir nanopartículas metálicas de platina menores que 2 nm e espécies de ferro finamente distribuídas sobre o suporte.

A caracterização dos catalisadores apontou para uma atuação do ferro como um promotor textural, estabilizando as nanopartículas de Pt, dificultando seu crescimento e estabilizando a dispersão.

Os ensaios catalíticos demostraram que pequenas quantidades de ferro nos catalisadores de Pt/CeO_2 ocasionou um aumento na atividade catalítica na reação de PROX-CO já na temperatura de 20 °C. Este aumento no desempenho catalítico pôde ser conferido à formação de espécies $Pt-FeO_x$ ou $Pt-FeO_x$ -CeO₂, levando à modificações nas propriedades eletrônicas da platina, resultando em enfraquecimento na força da ligação Pt-CO.

Adicionalmente, as espécies de ferro parecem promover a adsorção e dissociação das moléculas de oxigênio nos sítios adjacentes, proporcionando maiores conversões de CO, com consequente aumento na seletividade em CO_2 .

Por outro lado, apesar da adição de Fe aos catalisadores Pt/CeO_2 levar a um aumento significativo na conversão do CO, com excelente seletividade a CO₂ na temperatura de 20 °C, quando comparados aos catalisadores monometálicos de Pt/CeO_2 , a estabilidade do catalisador $Pt-Fe/CeO_2$ nesta temperatura demonstrou ser muito baixa, levando a uma rápida desativação.

Na temperatura de 50 °C ou acima desta, a conversão de CO foi bastante semelhante a do catalisador monometálico Pt/CeO_2 e, mesmo após a desativação do catalisador Pt-Fe/CeO₂ a 20 °C, a atividade a 50 °C foi facilmente reestabelecida.

Assim, notou-se que na temperatura de 20 °C, os catalisadores de Pt-Fe/CeO₂ operam por um mecanismo onde a participação de espécies de Fe é fundamental, apesar de sua rápida desativação. Em contrapartida, a partir de 50 °C somente os sítios de Pt e CeO₂ parecem operar nestas condições, dado os perfis similares da atividade catalítica observados entre os catalisadores Pt-Fe/CeO₂ e Pt/CeO₂.

Acredita-se que este comportamento foi decorrente da metodologia utilizada na preparação desses catalisadores, resultando em fracas interações entre Pt e Fe ou à espécies de Fe pouco reduzidas ou facilmente oxidáveis pois, como observado por outros autores, a desativação pode ser devida a oxidação das espécies de Fe, sendo necessário a presença de espécies de Fe com baixo estados de oxidação para a adsorção das moléculas de O₂.

7 CATALISADORES DE Pt-Sn SUPORTADOS EM CeO₂

7.1 Aspectos Gerais

O presente Capítulo dedicou-se a descrever a influência das espécies de estanho no comportamento dos catalisadores de Pt/CeO₂ destinados à reação de PROX-CO.

O estanho é um metal de ocorrência natural, não tóxico, barato a abundante, sendo o minério cassiterita sua principal fonte, do qual é extraído na forma de óxido de estanho (SnO₂). Na natureza, o estanho é encontrado tanto como estruturas orgânicas como inorgânicas (ERDT et al., 2019). Em particular na sua forma inorgânica, o estanho é um metal branco acinzentado e pode ser encontrado também como cloretos, fluoretos e de sódio (FILGUEIRAS, 1998; LIMA. G. estanatos e potássio 2019, SUVITH et al., 2020).

Os sais de estanho são principalmente empregados em soldas, pois possuem grande tendência em formar ligas com outros metais e, em vidro, para tornar a superfície condutora. O cloreto de estanho (SnCl₂.H₂O) é usado como agente redutor na colorações de tecidos (chitas), enquanto o fluoreto de estanho (II) é adicionado em alguns produtos odontológicos (FILGUEIRAS, 1998).

Nos dias atuais, após o surgimento do estanho eletrolítico, a química do estanho se desenvolveu, estando presente na fabricação de tintas anti-incrustantes, agentes biocida, na fabricação de painéis de celulares, computadores e de televisores sensíveis ao toque, bem como na catálise, gerando assim um aumento na sua demanda mundial.

Na catálise, sobretudo nas reações catalíticas de oxidação, incluindo a oxidação preferencial do monóxido de carbono, as nanoestruturas baseadas em óxido de estanho são amplamente aplicadas, por exemplo, como suportes catalíticos (NIWA e IGARASHI 1999; WANG, Ha. et al., 2017, RABIS et al., 2018), em ligas com a platina (SCHUBERT et al., 2001; NAGARAJA et al., 2013, PEI et al., 2019) e como promotores, notadamente para os catalisadores a base de platina (UYSAL et al., 2006).

O SnO₂ é semicondutor do tipo n¹⁶, com uma superfície rica em espécies metaestáveis deficientes em oxigênio (CHEN, Z. et al., 2003; ZENG et al., 2012). Sabe-se que as espécies ativas de oxigênio (O⁻) quimicamente adsorvidas no SnO₂, afetam as propriedades eletrônicas e catalíticas de metais como a platina (WANG, C-T. et al., 2010). Além disso, os nanocristais de platina e estanho fornecem melhor tolerância à presença do monóxido de carbono sobre os sítios de platina do que em relação à platina pura (ERDT et al., 2019). Por outro lado, empiricamente, as reações de oxidação seletiva são aceleradas por altas temperaturas, o que explica a baixa atividade quando o SnO₂ puro é empregado como catalisador.

Na reação de PROX-CO, o óxido de estanho tem sido adicionado aos catalisadores de platina com o objetivo de promover a reação, tanto através do enfraquecimento da ligação Pt-CO, quanto via sítio ativo para adsorção dissociativa das moléculas de O₂, ou mesmo fornecendo espécies de oxigênio para a reação.

A título de exemplo, o grupo de pesquisa do CCCH/IPEN tem focado seus esforços na produção de eletrocatalisadores de PtSn (com altos conteúdos metálicos) e os resultados dos trabalhos mostram que as espécies SnO_x , além de favorecerem o enfraquecimento da ligação Pt-CO, são ativas para adsorção de espécies oxigenadas, proporcionando uma maior resistência dos eletrocatalisadores a base de Pt ao envenenamento por CO, aumentando sua eficiência na reação de oxidação do CO a CO_2 (NETO et al., 2007; SPINACÉ et al., 2008; NETO et al., 2010; SILVA, D. et al., 2010; AYOUB et al., 2011; GERALDES et al., 2015).

Na reação de PROX-CO, SCHUBERT e colaboradores (2001) realizaram um estudo cinético e propuseram um modelo de mecanismo para reação empregando catalisadores bimetálicos de Pt-Sn/C (preparado por impregnação incipiente, contendo 20 %m de metal, com 75 %at de Pt). Os autores mostraram que a reação se processa sob um mecanismo bifuncional, onde as moléculas de CO e H₂ competem pelos sítios de Pt, enquanto as moléculas de oxigênio, predominantemente foram adsorvidas nos sítios distintos de Sn/SnO_x ou naqueles adjacentes à Pt. Por outro lado, nas condições de reação, parte das espécies de Sn estavam ligadas à Pt, formando a liga PtSn. O papel do estanho foi de enfraquecer a ligação Pt-CO, aumentando a atividade catalítica já em condições de baixas temperaturas.

¹⁶ De maneira geral, um material é classificado como um semicondutor quando apresenta uma resistividade elétrica à temperatura ambiente na faixa de 10-2 e $10^9 \Omega$.cm, referente a valores intermediários entre bons condutores e bons isolantes. De forma bastante simplificada, um semicondutor é do tipo n (negativo) pelo excesso de um elétron nessa estrutura (BUENO et al., 2019).

UYSAL e colaboradores (2006) estudaram a atividade catalítica dos catalisadores de Pt-SnO₂/Al₂O₃ contendo 1 %m de Pt e 3 %m de SnO₂, sintetizados pelo método sol-gel. Os autores buscaram investigar como a temperatura de reação (110 °C a 130 °C), a concentração de oxigênio (1 - 1,5 %vol), a presença de CO₂ (25 %vol) e H₂O (10 %vol) na mistura gasosa de alimentação do reator, afetariam a conversão de CO e a seletividade dos catalisadores bimetálicos de Pt-SnO₂.

Em particular no caso do papel do estanho, o principal aspecto abordado pelos autores foi que, na presença de uma corrente gasosa reagente contendo CO_2 , houve formação de espécies de carbonatos sobre os sítios reduzidos de SnO_2 , que levaram a um bloqueio na participação do oxigênio para a oxidação do CO, afetando fortemente a atividade catalítica.

Ademais, os ensaios catalíticos mostraram uma perda na atividade catalítica com o aumento da temperatura de reação, independente da presença ou não de CO₂ e H₂O na mistura de alimentação do reator, devido ao favorecimento da reação reversa de *shift*. Por outro lado, na temperatura constante de 110 °C, a adição de 10 % vol de H₂O na mistura de alimentação contendo 25 % vol de CO₂ e 1% vol de O₂, levou a um aumento na atividade catalítica, recuperando a conversão de CO de 47 % para os níveis iniciais de 100 %. Segundo os autores, a recuperação total na conversão de CO na presença de água foi devido à formação de grupos hidroxila na superfície do catalisador, favorecendo a remoção de CO, além da ocorrência da reação de *shift*.

Já CAGLAYAN et al. (2011) estudaram a reação de PROX-CO com catalisadores de Pt contendo pequenas quantidade de estanho (1 %m de Pt e 0,25 %m de Sn) suportados em carvão ativado (Pt-Sn/AC-N). Neste trabalho, os autores buscaram entender se a alta atividade do sistema Pt-SnO_x poderia ser atribuída a um mecanismo bifuncional sinérgico, no qual Pt fornece sítios para adsorção de CO, enquanto o oxigênio seria adsorvido e dissociado nas espécies de SnO_x.

Os catalisadores foram preparados por impregnação incipiente do cloreto de estanho no suporte carvão ativado comercial, que foi previamente tratado com ácido nítrico, calcinado a 400 °C, sendo em seguida impregnado com o sal precursor de platina (ácido hexacloroplatínico) e novamente calcinado a 400 °C. Os ensaios cinéticos foram executados com diferentes pressões parciais de CO e O_2 a 110 °C, sendo que o catalisador Sn/AC-N, foi previamente reduzido com hidrogênio a 400 °C.

O catalisador Pt-Sn/AC-N apresentou 90 % de conversão de CO na reação de PROX-CO. A alta atividade catalítica foi explicada pela presença de grupos funcionais na

superfície do suporte carvão ativado, gerados através do tratamento com ácido nítrico. Esta superfície, rica em grupos funcionais do tipo ácido carboxílico, formou sítios de ancoragem para os precursores metálicos. Como os grupos de ácidos carboxílicos sofreram decomposição durante a calcinação do catalisador, os precursores metálicos ancorados nesses sítios tornaram-se móveis, levando a dois processos vitais determinantes para a alta atividade catalítica, conforme observado pelos autores: (1) à medida que os precursores metálicos se tornaram livres, houve uma extensa interação intermetálica entre Pt e Sn, que ajudou na formação da liga Pt₃Sn e (2) as estruturas metálicas e a liga foram produzidas fortemente ancorados nos sítios livres na superfície do suporte, formados após a decomposição dos grupos de ácido carboxílico.

Estes dois processos levaram a uma maior estabilização dos sítios da liga Pt_3Sn sobre a superfície de carbono e, consequentemente, à formação de uma superfície ativa bifuncional, contendo um conjunto de átomos de Pt para adsorção de CO e sítios de Sn e Sn-Pt para adsorção de espécies de O⁻ (e provavelmente OH⁻).

MOSCU et al. (2016) também atribui a alta atividade catalítica na reação de PROX-CO dos catalisadores de Pt-Sn, sejam aqueles de simples cristais (Pt₃Sn), mássicos ou suportados, ao mecanismo bifuncional, no qual a Pt fornece sítios para adsorção do CO, enquanto o oxigênio é ativado sobre o estanho ou óxido de estanho. Segundo os autores, a superfície de SnO_x dissocia a molécula de O₂ da fase gasosa e os átomos de oxigênio migram para a platina na interface Pt-SnO_x, onde reage com o CO adsorvido.

Em contraste, no ano de 1990 GANGAL e colaboradores estudaram através da técnica de microcalorimetria, o calor envolvido na interação entre CO, O_2 e CO + O_2 com catalisadores contendo óxido de estanho puro ou àqueles contendo 1 %m de Pt suportados em SnO₂, em diferentes temperaturas, desde ambiente até 200 °C.

De acordo com os autores, os dados termoquímicos revelaram uma heterogeneidade nos sítios de adsorção/reação para CO e O_2 e sustentaram uma visão de que o oxigênio da rede das espécies de SnO_x participa da oxidação do CO em toda faixa de temperatura estudada. Os autores também descrevem que a presença da platina aumenta a conversão de Sn^{4+} para Sn^{2+} e que os óxidos de estanho reduzidos são subsequentemente reoxidados pelo oxigênio presente na fase gasosa.

Analogamente, VANDICHEL et al. (2017) através da reação de oxidação do CO, estudaram o desempenho dos catalisadores de Pt₃Sn usando cálculos de DFT e construíram um modelo baseado na interface Pt(111)/Pt₃Sn, considerando que a fase Pt₃Sn

foi segregada nas condições realísticas de operação da reação de PROX-CO (corrente rica em H_2 , contendo CO e O_2), em função da alta energia de adsorção do CO sobre a Pt.

Os autores identificaram que a fase termodinamicamente estável foram o SnO_2 e uma liga deficiente em Sn. Com esse modelo, os autores preconizam que o sistema $SnO_x/Pt(111)/Pt_3Sn$ é ativo na oxidação do CO a baixas temperaturas, via mecanismo de Mars-van Krevelen na interface entre a Pt e os domínios de SnO_x , onde o CO adsorvido nos sítios metálicos reage com o oxigênio a partir da fase SnO_2 .

Recentemente, DAHL e colaboradores (2020) atestaram que a atividade dos catalisadores de Pt suportados em carbono, amplamente estudados para a eletrooxidação de hidrogênio e moléculas orgânicas, sofre envenenamento da superfície pelo CO, que é fortemente adsorvido sobre a platina. Segundo os autores, uma das estratégias mais eficientes para aumentar a tolerância ao CO, é modificar as propriedades da platina, adicionando um segundo metal ou mesmo usando óxidos metálicos como suporte catalítico.

Nesse sentido, os autores apresentam o óxido de estanho no papel de co-catalisador, atuando via mecanismo bifuncional, uma vez que este interage fortemente com a água para formar espécies oxigenadas de superfície, fornecendo assim um dos intermediários necessários à reação. Demonstraram também que o óxido de estanho atua como um promotor eletrônico, alterando as propriedades químicas da Pt e ainda, afeta a morfologia do catalisador, no papel de diluente do componente ativo, mudando a distribuição dos sítios ativos, fornecendo assim uma nova superfície com diferente reatividade.

Diante do exposto, fica evidente que a combinação de platina com um metal naturalmente abundante e barato, que fornece menor toxicidade, como é o caso do estanho, é bastante atrativa no campo de pesquisa da catálise sustentável. Especialmente no caso da reação de PROX-CO, a maior tolerância dos nanocristais de platina e estanho ao CO, atribuída ao mecanismo bifuncional promovido pelos sítios SnO_x (PITUSSI et al., 2020), sugere uma maneira eficaz de produzir catalisadores bimetálicos mais ativos para uso em reações catalíticas de oxidação, tais como a reação de PROX-CO.

7.2 Técnicas Experimentais

7.2.1 Preparação dos Catalisadores de Pt-Sn/CeO₂

Nesse estudo, através do método de redução por álcool, foram preparados catalisadores de platina e estanho suportados em céria. Os catalisadores foram preparados contendo teor mássico metálico de 0,9%, 0,75% e 0,5% para platina, com respectivamente, 0,1%, 0,25% e 0,5% de Sn. Os catalisadores foram nomeados como, Pt0.9-Sn0.1/CeO₂, Pt0.75-Sn0.25/CeO₂ e Pt0.5-Sn0.5/CeO₂.

Adicionalmente, foi preparado um catalisador contendo fração mássica de 1 % de Pt e 5 % de Sn, com o objetivo de atestar que o método de redução por álcool em uma única etapa de síntese e sem adição do agente estabilizante é um procedimento de preparação bastante eficaz na deposição de nanopartículas de platina sobre o suporte céria, com alta dispersão e na presença de um segundo metal. Adicionalmente, o preparo deste catalisador também permitiu explorar o efeito de uma maior concentração de estanho (5 %m), na atividade dos catalisadores de Pt/CeO₂, tendo em vista a experiência do grupo de pesquisa do CCCH/IPEN na produção de eletrocatalisadores de PtSn com altas concentrações metálicas, como já exposto anteriormente. Este catalisador foi nomeado como Pt1-Sn5/CeO₂. A adição do precursor de Pt, do sal de estanho e do suporte céria foi realizada em quantidades suficientes para obter os teores metálicos de interesse.

A Figura 28 mostra via fluxograma, o procedimento de preparação dos catalisadores, empregando o método de redução por álcool (MRA), que foi previamente detalhado no Capítulo 4. Na síntese deste sistema catalítico, foi utilizada uma solução contendo 37, 5 mL de etileno glicol e 12,5 mL de água.

Para auxiliar nas interpretações das análises de TPR, adicionalmente foi preparado um sólido sem adição de Pt, contendo 5 %m de Sn suportado em céria, empregando as mesmas condições de sínteses descritas na Figura 28, nomeado como Sn5/CeO₂.



Figura 28 – Fluxograma de Síntese dos Catalisadores de Pt-Sn/CeO2 preparados pelo MRA

Fonte: Autoria própria

7.2.2 Caracterização dos Catalisadores de Pt-Sn/CeO₂

A caracterização química dos catalisadores compreendeu a determinação dos teores de Pt, Sn e CeO₂ através da técnica de EDX. Para identificação das estruturas cristalinas e determinação dos diâmetros médios das nanopartículas, foram empregadas as técnicas de difração de raios X (DRX) e microscopia eletrônica de transmissão (TEM), respectivamente.

A técnica de TPR de hidrogênio foi utilizada para demonstrar a eficiência do método de redução por álcool na produção de nanopartículas metálicas de Pt, bem como observar a ocorrência de possíveis interações das fases ativas com o suporte. As medidas de TPR-H₂ foram realizadas somente para as amostras Pt0.9-Sn0.1/CeO₂, Pt0.75-Sn0.25/CeO₂ e Pt0.5-Sn0.5/CeO₂ devido a indisponibilidade do equipamento para execução da análises de TPR para o catalisador Pt1-Sn5/CeO₂. No entanto, foi possível discutir os resultados da TPR-H₂ comparando-os aos obtidos para o sólido Sn5/CeO₂, isento de Pt. As condições empregadas nas caracterizações mencionadas estão detalhadamente descritas no Capítulo 4.

7.2.3 Desempenho dos Catalisadores de Pt-Sn/CeO₂ na reação de PROX-CO

Os ensaios catalíticos na reação de PROX-CO para os catalisadores de Pt-Sn suportados em CeO₂ foram realizados em fase gasosa, à pressão ambiente, na faixa de temperatura de 20 °C até 150 °C, empregando condição de $\lambda = 1$ (concentração de O₂ na condição estequiométrica), com velocidade espacial horária de 30.000 mL.g⁻¹_{cat}.h⁻¹. Os procedimentos adotados nos testes de desempenho estão detalhados no Capítulo 4.

O estudo do papel do estanho na atividade dos catalisadores de Pt/CeO₂ foi realizado buscando elucidar a eficácia do MRA empregado em uma única etapa de síntese e sem adição de agente estabilizante, para depositar nanopartículas de platina sobre a céria e produzir catalisadores de Pt-Sn/CeO₂, ativos e seletivos na reação de PROX-CO, comparativamente ao estudo realizado para o ferro.

Os testes de estabilidade catalítica foram realizados na temperatura constante de 50 °C para os catalisadores Pt0.9-Sn0.1/CeO₂ e Pt0.75-Sn0.25/CeO₂, enquanto para o catalisador Pt0.5-Sn0.5/CeO₂, o experimento foi realizado na temperatura de 75 °C, condição na qual obteve-se máxima conversão de oxigênio. Os testes catalíticos de estabilidade foram realizados por um período de 20 horas na condição de $\lambda = 1$.

7.3 Resultados e Discussões

7.3.1 Caracterização dos Catalisadores de Pt-Sn/CeO₂

Na Tabela 8 são exibidos os resultados obtidos nas análises de EDX para os catalisadores $Pt-Sn/CeO_2$ e mostram que os teores de platina e estanho estão próximos aos teores nominais, considerando as limitações da técnica de EDX, que realiza as determinações dos elementos de forma semiquantitativa.

Assim como já denotado para os catalisadores monometálicos de Pt e bimetálicos de Pt-Fe, pelos resultados da Tabela 8 verificou-se que o método de redução por álcool foi eficiente para depositar sobre suporte, ambos a Pt e o Sn, bem como, demonstram que a etapa de lavagem não ocasiona perdas expressivas dos componentes dos catalisadores.

Catalisadores	Teores N (%	Nominais 5m)	Fração Mássica por EDS (%m)			
	Pt	Sn	Pt	Sn	CeO ₂	
Pt1-Sn5/CeO ₂	1,0	5,0	1,3	5,8	92,9	
Pt0.9-Sn0.1/CeO ₂	0,90	0,10	0,85	0,08	99,1	
Pt0.75-Sn0.25/CeO ₂	0,75	0,25	0,77	0,20	99,0	
Pt0.5-Sn0.5/CeO ₂	0,50	0,50	0,72	0,47	98,8	

Fonte: Autoria própria

A Figura 29 reproduz o difratograma obtido para o catalisador Pt1-Sn5/CeO₂, com maior conteúdo de estanho, em comparação ao perfil de difração do suporte céria e de uma amostra de óxido de estanho. Para este último, a análise de DRX foi realizada para auxiliar na identificação de fase de óxido de estanho na estrutura cassiterita, possivelmente presente no catalisador Pt1-Sn5/CeO₂.

Os dados mostraram picos cristalográficos em $2\theta = 28,5^{\circ}$, $33,1^{\circ}$, $47,5^{\circ}$, $56,3^{\circ}$, $59,1^{\circ}$, $69,4^{\circ}$, $76,7^{\circ}$, $79,1^{\circ}$ e $88,4^{\circ}$ referentes à fase cristalina cúbica da céria (PDF#43-1002) do tipo fluorita e não se observou linhas de difração referente à fase *fcc* da Pt, como destacado na Figura 29. De mesmo modo, comparando-se os perfis de difração do catalisador Pt1-Sn5/CeO₂ e do óxido de estanho na fase cassiterita (PDF#41-1445), os difratogramas não apresentam picos característicos desta fase.





Fonte: Autoria própria

Esses resultados mostram as primeiras indicações da eficiência do método de redução por álcool na produção de nanopartículas de platina bastante pequenas, sem adição do agente estabilizante e na presença de espécies de estanho em alta concentração. A ausência de picos cristalográficos relativos à Pt, como já demonstrado nos estudos com os catalisadores monometálicos Pt/CeO_2 e bimetálicos $Pt-Fe/CeO_2$ (Capítulos 5 e 6 respectivamente), deve-se aos pequenos tamanhos das nanopartículas de Pt e alta dispersão na superfície do suporte.

No caso da formação das espécies de estanho, sabe-se que no método de redução por álcool, que utiliza etileno glicol como agente redutor, como é o caso do presente trabalho, os íons Sn^{+2} (SnCl₂) sofrem hidrólise e oxidação, formando preferencialmente fases de óxidos de estanho, tais como a fase SnO₂ (cassiterita) (SPINACÉ et al., 2005; NETO et al., 2010). Não é esperado que o método de síntese proposto nesse trabalho produza compostos intermetálicos de PtSn. Assim, para o catalisador Pt1-Sn5/CeO₂, a ausência de picos cristalográficos da fase SnO₂ pode ser conferida à produção de cristalitos muito pequenos, bem dispersos sobre o suporte, sendo portanto, de difícil identificação pelo DRX.

Comportamento similar foi observado nos estudos de ANTONIASSI et al. (2013), com os catalisadores de PtSnO₂/C preparados seguindo este

método de redução por álcool. Os autores descreveram a formação da fase SnO_2 , com tamanhos de partículas muito pequenas, resultados em picos bastante largos e de baixa intensidade.

Na Figura 30 são exibidos os perfis de difração de raios X para os catalisadores Pt0.9-Sn0.1/CeO₂, Pt0.75-Sn0.25/CeO₂ e Pt0.5-Sn0.5/CeO₂, comparados ao padrão de difração do suporte céria. Os resultados mostraram apenas a fase cristalina cúbica da céria (PDF#43-1002), com os planos cristalinos nas posições dos ângulos $2\theta = 33,6^{\circ}, 38,8^{\circ}, 56,0^{\circ}, 66,7^{\circ}, 70,2^{\circ}$ e 83,1°.

Figura 30 – Difração de raios X para os catalisadores Pt-Sn/CeO₂ destinados à reação de PROX-CO: (a) CeO₂, Pt0.9-Sn0.1/CeO₂, Pt0.75-Sn0.25/CeO₂ e Pt0.5-Sn0.5/CeO₂ e (b) ampliação no perfil de DRX em 20 entre 46° e 56°, região onde encontra-se os planos cristalográficos mais intensos da Pt (fonte de radiação Coka1, $\lambda = 1,78896$ Å)



Fonte: Autoria própria

Assim como observado no DRX do catalisador Pt1-Sn5/CeO₂ (alto teor de estanho), os perfis de difração de raios X dos catalisadores Pt0.9-Sn0.1/CeO₂, Pt0.75-Sn0.25/CeO₂ e Pt0.5-Sn0.5/CeO₂ não mostraram picos cristalográficos que poderiam ser atribuídos às fases de Pt e de SnO₂. Esta ausência de picos de difração corrobora com a hipótese que os cristais de Pt e SnO₂ produzidos pelo método de redução por álcool podem ser muito pequenos, sendo de difícil visualização por DRX,

principalmente devido a alta cristalinidade da céria. Além disso, deve-se considerar o limite de detecção da técnica de raios X, que é maior que 3 %m em relação à identificação de fases cristalinas ou cerca de 4 nm para tamanho de cristais (ŚMIECHOWICZ et al., 2018).

SPINACÉ e colaboradores (2008) mostraram através de medidas de difração de raios X, que o método de redução por álcool foi adequado para produzir nanopartículas de platina com tamanhos médios variando entre 2 e 3 nm, quando sintetizaram eletrocatalisadores contendo 20 %m de Pt e 20 %m de Sn suportados numa mistura de céria e carvão, com níveis de céria variando entre 0 %m e 20 %m.

Devido ao alto conteúdo de Pt e Sn presentes nos eletrocatalisadores preparados, os autores puderam observar através da técnica de DRX, a presença de cristais de platina (*fcc*), bem como ligas de platina, a presença de SnO₂ e a fase cristalina cúbica da céria do tipo fluorita.

O estudo da morfologia dos catalisadores seguiu com as análises de microscopia eletrônica de transmissão. A Figura 31 exibe uma das micrografias obtidas para o catalisador Pt1-Sn5/CeO₂ e seu respectivo histogramas, que foi construído para determinar a distribuição do tamanho médio das partículas de platina.





Fonte: Autoria própria

As micrografias refletiram que as nanopartículas de Pt no catalisador Pt1-Sn5/CeO₂ estão na forma esférica e com boa dispersão sobre o suporte céria. Com o histograma foi possível estimar o tamanho médio das nanopartículas em 1,9 nm.

Nas condições de síntese empregadas, o etileno glicol mostrou-se agir tanto como um agente redutor como estabilizador. Além disso, seu uso como uma solução aquosa diluída pôde levar a uma diminuição na taxa de redução das partículas de platina, o que proporcionou a obtenção de nanopartículas metálicas com distribuição estreita de tamanho (LEE et al., 2012; GUBÁN et al., 2017).

Observações similares através de medidas de microscopia eletrônica de transmissão foram obtidas por AYOUB et al. (2011), quando prepararam eletrocatalisadores de Pt pelo método de redução por álcool, sem adição de agente estabilizante. Os autores sintetizaram eletrocatalisadores contendo 20 %m de Pt e estanho ou misturas de estanho e antimônio (em diferentes razões atômicas), suportados em carvão.

A técnica de TEM mostrou que tanto os catalisadores monometálicos de Pt/C como os bimetálicos PtSn/C, PtSb/C e PtSnSb/C apresentaram nanopartículas de Pt homogeneamente dispersas sobre os suportes, com diâmetros médios de Pt variando entre 1 nm e 5 nm, dependendo da razão atômica de Sn e Sb. Segundo os autores, os tamanhos das partículas de PtSn/C foram menores que os de PtSnSb/C e PtSb/C, no entanto, as morfologias não foram afetadas, o que também foi constatado pelas análises de DRX.

Para os catalisadores de Pt0.9-Sn0.1/CeO₂, Pt0.75-Sn0.25/CeO₂ e Pt0.5-Sn0.5/CeO₂, as análises de TEM estão exibidas nas Figuras 32 a 34, Através micrografias respectivamente. das coletadas para OS catalisadores Pt0.9-Sn0.1/CeO₂ e Pt0.75-Sn0.25/CeO₂, foi possível construir os histogramas e determinar a distribuição dos diâmetros das partículas de platina, pelos quais observou-se que mais de 90 % são menores que 2 nm. Os tamanhos médios das nanopartículas foram similares entre estes materiais, sendo 1,53 nm e 1,47 nm respectivamente. Já para o catalisador Pt0.5-Sn0.5/CeO₂, as imagens revelaram poucas unidades de partículas de Pt, sendo possível apenas superestimar o diâmetro médio em 1,42 nm.

É esperada certa dificuldade para determinar a distribuição de tamanho de nanopartículas metálicas via análises de TEM para amostras com baixo conteúdo metálico, como é o caso do catalisador Pt0.5-Sn0.5/CeO₂, principalmente quando os diâmetros estão na faixa entre 1 nm e 2 nm.



Figura 32 – Microscopia eletrônica de transmissão para o catalisador Pt0.9-Sn0.1/CeO₂ e seu respectivo histograma: (a) Imagem e (b) Histograma

Fonte: Autoria própria

Figura 33 – Microscopia eletrônica de transmissão para o catalisador Pt0.75-Sn0.25/CeO₂ e seu respectivo histograma: (a) Imagem e (b) Histograma



Fonte: Autoria própria

Figura 34 – Imagem de microscopia eletrônica de transmissão para o catalisador Pt0.5-Sn0.5/CeO2



Fonte: Autoria própria

Confrontando as imagens de TEM entre o catalisador Pt1-Sn5/CeO₂ (Figura 31) com alto teor de estanho, com os catalisadores Pt0.9-Sn0.1/CeO₂, Pt0.75-Sn0.25/CeO₂ e Pt0.5-Sn0.5/CeO₂ e com os catalisadores monometálicos Pt1/CeO₂ e Pt0.5/CeO₂ (Figuras 9 e 10), observa-se que a presença do estanho não afetou a morfologia da platina, com os catalisadores Pt-Sn/CeO₂ apresentando distribuição de tamanho de partículas de Pt similar às obtidas para os catalisadores monometálicos, com diâmetros médios menores que 2 nm.

Nas condições empregadas nas análises de TEM, não foi possível distinguir entre as partículas de Pt e espécies de Sn ou ligas PtSn, uma vez que ambas as espécies aparecem nas imagens como pontos pretos. No entanto, acredita-se que o estanho esteja presente nos catalisadores como espécies SnO_x, em íntimo contato com a Pt. Portanto, não se espera a formação de Sn metálico ou formação de compostos intermetálicos de PtSn, ou mesmo a formação de ligas com distribuição randômica, devido às condições brandas, em particular da temperatura, utilizadas na síntese dos catalisadores.

Observações similares foram alcançadas por ANTONIASSI e colaboradores (2017) do grupo de pesquisa do CCCH/IPEN, quando aplicaram o método de redução por álcool para preparar eletrocatalisadores de Pt-Sn suportados em carvão

(20 %m Pt com razão atômica 3Pt:1Sn), contendo nanopartículas de Pt com orientação preferencial (100), empregando apenas o reagente KBr (brometo de potássio) como agente direcionar de forma.

No caso particular do eletrocatalisador de Pt-Sn/C, preparado sem adição de KBr, os autores conseguiram identificar através das análises de TEM, que as nanopartículas de Pt apresentavam-se na forma esférica e não mudaram sua morfologia e tamanho após a adição do precursor de Sn (SnCl₂). Segundo os autores, esses achados, alinhados aos resultados obtidos com as análises de DRX, indicaram que a Pt e Sn possuíam fases estruturalmente independentes, com a formação de SnO₂ (fase cassiterita), coexistindo com as nanopartículas de Pt metálica, entretanto, observaram que o SnO₂ estava distribuído de forma homogênea no suporte de carbono, causando algum recobrimento das partículas de Pt. Adicionalmente, mostraram que o método de redução por álcool não levou à formação de Pt-Sn em arranjo de liga.

Nos trabalhos de PASTOR-PÉREZ e colaboradores (2017), a técnica de TEM foi empregada para determinar o diâmetro médio das partículas de Pt, para diversos catalisadores de PtSn/C, com teor de Pt constante em 5 %m, variando a razão atômica de estanho. Os autores observaram diâmetros médios para as partículas de Pt menores que 2 nm e também não puderam distinguir entre as partículas de Pt e possíveis partículas da liga PtSn. Por outro lado, as medidas de TEM mostraram um decréscimo nos tamanhos das partículas de Pt a medida que o teor de estanho na composição do catalisador aumentou. Segundo os autores, esse comportamento foi relacionado a um efeito estabilizante do Sn nas partículas de Pt, evitando sua sinterização.

ERDT e colaboradores (2019) prepararam ligas de PtSn, $PtSn_2$ e $PtSn_4$ usando síntese coloidal e através da técnica de TEM foram obtidos os tamanhos médios de partículas de 7 nm, 8 nm e 9 nm, respectivamente, no entanto, também não conseguiram determinar com precisão suficiente as distâncias interplanares por FTT destas espécies nas imagens de TEM, devido a dificuldade em distingui-las. Segundo os autores, espécies de SnO₂ possivelmente estariam localizadas na superfície das nanopartículas de Pt.

Para estudar a formação das fases ativas e suas interações com o suporte, foram realizadas as medidas de TPR-H₂ para os catalisadores Pt0.9-Sn0.1/CeO₂, Pt0.75-Sn0.25/CeO₂ e Pt0.5-Sn0.5/CeO₂ em comparação com a amostra Sn5/CeO₂. Como mencionado anteriormente, devido a indisponibilidade do equipamento, não foi possível executar a análise de TPR para o catalisador Pt1-Sn5/CeO₂. No entanto, foi possível inferir

sobre as possíveis interações entre a Pt, Sn e CeO_2 a partir dos resultados da TPR-H₂ para o material Sn5/CeO₂, isento de Pt.

Figura 35 – Perfis de TPR-H₂ para os catalisadores de Pt-Sn/CeO₂ em comparação com suporte CeO₂ e com o sólido Sn5/CeO₂: (a) CeO₂, (b) Sn5/CeO₂, (c) Pt0.9-Sn0.1/CeO₂, (d) Pt0.75-Sn0.25/CeO₂ e (e) Pt0.5-Sn0.5/CeO₂



Fonte: Autoria própria

Em primeira análise, o perfil da TPR-H₂ da amostra Sn5/CeO₂ (isenta de Pt) mostrou três picos de consumo de H₂, nas temperaturas próximas de 246 °C, 488 °C e 776 °C. Comparando este perfil ao do suporte céria, atribuiu-se o primeiro pico de redução em 246 °C à redução das espécies SnO₂ de superfície e subsuperfícies, enquanto o pico de consumo de hidrogênio localizado na temperatura de 488 °C pode ser associado à redução das espécies superficiais da céria. No entanto, o formato mais alargado do pico de redução destas espécies, quando comparado ao do suporte CeO₂, alinhado ao fato de ocorrer em região de maior temperatura, parece indicar que a presença do estanho, de alguma maneira, leva à uma diminuição das espécies de oxigênio redutíveis na superfície da CeO₂.

O último pico de consumo de H_2 na temperatura de 776 °C foi atribuído à redução da céria mássica, com um ligeiro deslocamento para temperaturas mais baixas, provavelmente com alguma contribuição das espécies de Sn. É possível também que, devido a largura do pico e maior concentração do CeO₂, tenha ocorrido uma sobreposição

do pico de consumo de H₂ referente à redução de espécies de Sn^{+2}/Sn^{+4} (do *bulk*) para estanho metálico.

Os trabalhos descritos na literatura com catalisadores contendo o óxido de estanho mostram que as medidas de TPR-H₂ resultam em diferentes perfis de redução, a depender da composição do sólido e do método de síntese. Por exemplo, ZENG e colaboradores (2012) estudaram a atividade da CeO₂ modificada por SnO₂ na oxidação do CO e do metano. Os catalisadores binários Sn-Ce-O com diferentes proporções molares Sn/Ce foram sintetizados pelo método de co-precipitação. Nas medidas de TPR-H₂, os autores observaram que o óxido de estanho puro mostrou apenas um pico de consumo de hidrogênio a 699 °C, atribuído à redução do SnO₂ para Sn metálico, enquanto para a céria pura, a TPR mostrou apenas um pico de redução em 550 °C.

No caso dos catalisadores Ce-O-Sn, para aquelas amostras com maior teor de estanho, as curvas de TPR-H₂ em geral mostraram três picos de consumo de H₂, um primeiro pico em temperaturas abaixo de 270 °C, que foi atribuído à redução das espécies deficientes em oxigênio referentes à superfície do óxido de estanho. Um segundo pico, observado em torno de 500 °C, relacionado à redução das espécies Ce⁺⁴, sendo esta temperatura menor que a observada para céria pura e, nesse caso, os autores justificaram que os cátions Ce⁺⁴ estavam na matriz de SnO₂, formando uma solução sólida, portanto, sua temperatura de redução diminuiu em comparação com a CeO₂ pura. E um terceiro pico na região de 600 °C, que foi assinado à redução do SnO₂ a Sn⁰.

Em contraste, para as amostras com maior conteúdo de céria em relação ao estanho, as curvas de TPR mostraram dois picos de consumo de H_2 , muito menores que os observados para os outros catalisadores e que foram relacionados à falta de espécies redutíveis e ativas de oxigênio nessas amostras ricas em céria.

Os autores declararam que na matriz da cassiterita dopada os cátions Ce⁺⁴, a ocorrência de distorção da rede e à formação de mais defeitos de superfície, favoreceu a maior atividade na reação de oxidação e a estabilidade térmica desses catalisadores. Por outro lado, para amostras ricas em Ce, embora a estabilidade térmica tenha sido melhorada, observou uma menor atividade, devido à presença de uma quantidade muito menor de espécies de oxigênio ativo para as reações de oxidação.

Já YAMURA et al. (2016), investigaram através da técnica de TPR-H₂ combinada com medidas de resistência elétrica (denominada TPR&R), os comportamentos de redução de sensores de CO a base de SnO₂ e CuO/SnO₂, que foram sintetizados pelo método de precipitação ácido-base empregando SnCl₂ e uma solução aquosa de amônia.

Particularmente no caso do SnO₂, os autores observaram quatro picos de redução, nomeados respectivamente de α , β , γ e ω , como mostra a Figura 36.



Figura 36 – TPR-H₂ e Resistencia para a SnO₂: (a) curvas de TPR&R e (b) decomposição da curva de TPR-H₂

Fonte: Adaptado de YAMURA et al., 2016

Segundo os autores, a redução no pico $\alpha = 230$ °C refere-se à redução de espécies aniônicas de oxigênio, tal como O⁻² e O⁻, uma vez que, pelas medidas de resistência, quando essas espécies, que aprisionam elétrons, reagem com H₂, os elétrons são doados para o SnO₂, levando a um decréscimo da resistência elétrica. O pico de redução em $\beta = 300$ °C, foi assinado ser devido à redução de oxigênio da rede do SnO₂, provavelmente próximo da superfície, numa subsuperficie. Já em $\gamma = 370$ °C, os autores não souberam dizer ao certo sobre estas espécies, mas atribuíram às possíveis fases amorfas de SnO₂, enquanto o pico de consumo de H₂ em $\omega = 400$ °C foi associado à redução do óxido de estanho mássico.

Já no caso dos perfis de TPR-H₂ exibidos na Figura 35 para os catalisadores Pt0.9-Sn0.1/CeO₂, Pt0.75-Sn0.25/CeO₂ e Pt0.5-Sn0.5/CeO₂, notou-se que de uma maneira geral, as curvas da TPR são similares, apresentando três picos definidos de consumo de hidrogênio, o primeiro pico na região de temperatura entre 160 °C - 170 °C, o segundo em 390 °C - 410 °C e outro pico de redução em mais alta temperatura, entre 780 °C - 810 °C.

Da mesma forma, confrontando-se as curvas da TPR dos catalisadores de Pt-Sn/CeO₂ com a curva para a amostra Sn5/CeO₂ foi possível atestar à eficácia do método de redução por álcool em reduzir as nanopartículas de platina no meio contendo espécies de estanho, uma vez que não se observou picos de consumo de hidrogênio relativos à redução de espécies isoladas de Pt em temperaturas menores que 200 °C ou para sistemas

Pt-Sn, em temperaturas próximas de 100 °C - 120 °C, que seria a região característica para redução da platina (PASTOR-PÉREZ et al., 2017).

Para a primeira região de consumo de hidrogênio nas curvas de TPR para os três catalisadores Pt0.9-Sn0.1/CeO₂, Pt0.75-Sn0.25/CeO₂ e Pt0.5-Sn0.5/CeO₂, observou-se que o pico de redução na região em torno de 246 °C, associado às espécies de SnO₂ de superfície no caso do material Sn5/CeO₂ (isento de Pt), foi deslocado para mais baixas temperaturas (< 200 °C) para os três catalisadores estudados, mostrando um efeito da Pt em promover a redução das espécies de Sn (RAMÁN-MARTINEZ et al., 2004; ŚMIECHOWICZ et al., 2018). Para uma melhor visualização, esta região do gráfico reportada na Figura 35 foi ampliada e está reapresentada na Figura 37. O menor consumo de hidrogênio, denotado pela menor área do pico de redução, foi devido a menor concentração de estanho.

Figura 37 – Ampliação da região entre 100 °C e 500 °C para as curvas de TPR-H₂ obtidas para os catalisadores de Pt-Sn/CeO₂ em comparação com Sn5/CeO₂



Fonte: Autoria própria

Adicionalmente, os perfis de TPR-H₂ indicam que o estanho parece interagir muito mais fortemente com a Pt do que com a céria. Isto porque, à medida que sua concentração no catalisador aumenta, mesmo com o decréscimo do conteúdo de Pt,
prevalece a interação das espécies de $Pt-SnO_x$, destacadas nas curvas de TPR em temperaturas menores que 200 °C para os catalisadores $Pt0.9-Sn0.1/CeO_2$, $Pt0.75-Sn0.25/CeO_2$ e $Pt0.5-Sn0.5/CeO_2$ em relação à espécies isoladas de SnO_2 , na região de 246 °C para a amostra $Sn5/CeO_2$.

A segunda região de temperatura com consumo de H_2 (Figura 35) foi marcada ser referente principalmente à redução do oxigênio na superfície da céria, que se desloca para temperatura mais baixas na presença de Pt, corroborando com discussões já realizadas nos Capítulos anteriores deste trabalho, ser uma consequência da interação Pt-Ce.

Por outro lado, notou-se também que a aparência do pico de redução na temperatura de 396 °C para o catalisador Pt0.9-Sn0.1/CeO₂ apresentou-se bastante similar ao do suporte céria. Todavia, ao passo que o teor de estanho aumentou e o de Pt diminuiu, os perfis de TPR foram assemelhando-se ao daquele exibido pela amostra Sn5/CeO₂, isenta de Pt.

Tal observação reforça com aquela anteriormente destacada para a amostra Sn5/CeO₂, na qual a presença de Sn de alguma maneira inibe a redução das espécies de oxigênio da superfície da céria, sendo intensificada com o acréscimo de estanho na composição do catalisador. Nesse caso, assumiu-se que devido ao baixo ponto de fusão do Sn, em torno de 232 °C (RSC, 2020), suas espécies fundidas poderiam bloquear parte do oxigênio redutível na superfície do suporte céria.

No caso particular do catalisador $Pt1-5Sn/CeO_2$, apesar da $TPR-H_2$ não ter sido realizada, a partir dos resultados discutidos, pôde-se inferir que o maior teor de estanho poderia levar a um bloqueio tanto das espécies de Pt quanto as espécies de oxigênio na superfície do catalisador.

Os trabalhos de PASTOR-PÉREZ et al. (2017) e ŚMIECHOWICZ et al. (2018) descreveram comportamentos semelhantes aos observados no presente trabalho.

Segundo PASTOR-PÉREZ et al. (2017), quando estudaram o efeito do teor de estanho em catalisadores PtSn/C, observaram através da técnica de TPR de hidrogênio, forte interação entre as espécies de Pt e Sn, sendo esta interação mais evidente à medida que o teor de estanho aumentou na composição dos sólidos. Além disso, observaram um bloqueio parcial ou decomposição de grupos oxigenados da superfície do suporte carvão ativado durante a impregnação com o precursor de estanho.

No caso dos estudos de SMIECHOWICZ e colaboradores (2018) com catalisadores de Pt/SnO_2 , as análises de TPR-H₂ revelaram que a presença da platina

desloca a temperatura de redução do SnO₂ para menores temperaturas, provavelmente pelo espalhamento de H₂, seguido pela adsorção dissociativa do hidrogênio.

Os autores também mostraram que o consumo de hidrogênio para o suporte SnO_2 foi menor do que o obtido para o catalisador Pt/SnO_2 e assumiram ser devido à um processo de redução incompleto do SnO_2 puro (sem Pt). A redução do óxido de estanho pelo hidrogênio foi relacionada à formação de Sn^0 e, como este funde-se em baixas temperaturas, uma fração fundida poderia formar uma casca (*shell*) ao redor das partículas de SnO_2 , inibindo sua redução completa. Ao contrário, para o catalisador Pt/SnO₂, o estanho fundido favoreceria a formação de ligas de PtSn, evitando o encapsulamento do SnO_2 .

Por fim, a região de consumo de hidrogênio em mais altas temperaturas (acima de 780 °C) observada em todos os perfis de TPR da Figura 35, foi assinada à redução da céria mássica (FONSECA et al., 2019; HAN et al., 2019).

Com base nas caracterizações discutidas no presente trabalho para os catalisadores de Pt-Sn/CeO₂, assumiu-se que o método de redução por álcool produziu eficientemente nanopartículas metálicas de platina suportadas em céria e em íntimo contato com espécies oxidadas de estanho.

7.3.2 Desempenho dos Catalisadores Pt-Sn/CeO₂ na reação de PROX-CO

Os catalisadores de platina e estanho suportados em céria foram estudados na reação de PROX-CO na faixa de temperatura de 20 °C até 150 °C, empregando concentração de oxigênio em $\lambda = 1$ (condição estequiométrica).

A Figura 38 exibe os resultados obtidos nos ensaios catalíticos para conversão de CO, conversão de O_2 e seletividade em CO₂ em função da temperatura de reação para os catalisadores Pt0.9-Sn0.1/CeO₂, Pt0.75-Sn0.25/CeO₂, Pt0.5-Sn0.5/CeO₂ e Pt1-Sn5/CeO₂.

Os três catalisadores de Pt-Sn/CeO₂ apresentaram baixa conversão de CO na temperatura ambiente (20 °C). Porém, o incremento de temperatura para 50 °C levou à um aumento na atividade dos catalisadores, alcançando neste ponto a máxima de conversão de CO. Na medida em que a temperatura continuou aumentando, notou-se um decréscimo na conversão de CO para todos os sólidos.



Figura 38 – Atividade dos catalisadores $Pt-Sn/CeO_2$ na reação de PROX-CO: (a) conversão de CO (X_{CO}), (b) conversão de O_2 (X_{O2}) e (c) seletividade a CO_2 (S_{CO2})

Fonte: Autoria própria

Comportamento similar foi observado para a conversão de O_2 . Na temperatura de 20 °C praticamente não houve consumo do oxigênio, excetuando-se o catalisador Pt1-Sn5/CeO₂, que a 20 °C já apresentou uma conversão de O_2 de 74 %. Com a elevação da temperatura para 50 °C, todos os catalisadores Pt-Sn/CeO₂ mostraram um aumento na conversão de O_2 . Com o continuo aumento da temperatura de reação, todos os catalisadores mantiveram a conversão de O_2 em 100 % até a temperatura final do ensaio catalítico, que foi de 150 °C. Os perfis de seletividade em CO₂ seguem a mesma tendência dos perfis das conversões de CO, decrescendo, portanto, com a elevação da temperatura.

Notadamente examinando o efeito da temperatura na atividade catalítica para os catalisadores Pt-Sn/CeO₂ preparados nesse estudo, a explicação para o decréscimo na

conversão de CO, mantendo máxima conversão de O_2 com a elevação da temperatura, se deve ao fato de que a dessorção do CO é acompanhada da adsorção de hidrogênio e sua oxidação, favorecida pelo aumento de temperatura. Nesse caso, as espécies de Pt são sítios ativos para adsorção de ambos CO e H₂ e as espécies de estanho são ativas para adsorção dissociativa das moléculas de oxigênio.

As investigações realizadas por SCHUBERT e colaboradores (2001), em seus estudos cinéticos para a reação de PROX-CO com catalisadores de Pt-Sn/Al₂O₃, corroboram com estas afirmações. Segundo os autores, em condições de baixas temperaturas, observou-se um alto grau de cobertura de CO nos sítios de Pt, praticamente inibindo a adsorção e oxidação de hidrogênio, dependente da dessorção do CO para acontecer. Com o aumento da temperatura, foi favorecida a dessorção do CO e, consequentemente, a taxa de oxidação do hidrogênio aumentou constantemente, o que levou a um declínio constante na conversão de CO e na seletividade em CO₂.

No caso particular de cada sistema catalítico do presente estudo, ponderando o perfil de atividade catalítica na temperatura de 50 °C, o catalisador Pt1-Sn5/CeO₂ apresentou menor desempenho dentre os catalisadores de Pt-Sn/CeO₂ preparados. A conversão de CO e conversão de O₂ foram respectivamente, de 49 % e 100 %. A seletividade em CO₂, como já destacado, é quase um espelho entre as conversões de CO e O₂, sendo de 46 %.

Já para os catalisadores Pt0.9-Sn0.1/CeO₂, Pt0.75-Sn0.25/CeO₂, Pt0.5-Sn0.5/CeO₂, as conversões de CO foram respectivamente, 70 %, 68 % e 59 %, enquanto a com conversão de O₂ em 100 % para os três materiais e as seletividades em CO₂ foram de 64 %, 63 % e 61 %. Esses resultados revelam que o aumento na concentração de estanho na composição dos catalisadores levou a um decréscimo em torno de 10 % na conversão de CO na temperatura de 50 °C.

A redução da atividade catalítica com o aumento do teor de estanho nos catalisadores pode ser associado a um bloqueio dos sítios ativos de $Pt-CeO_2$ pelas espécies de SnO_x . Assim, quanto maior a quantidade de Sn, maior seria o recobrimento dos sítios de $Pt e CeO_2$ e as diferentes interações entre estas espécies, ocasionando a diminuição na atividade desses catalisadores.

Em contraste, o melhor desempenho observado para os catalisadores contendo menores conteúdos de Sn pode ser atribuído a uma maior contribuição das espécies de estanho em íntimo contato com a platina. De acordo com os dados de TPR-H₂, com a diminuição do teor de estanho na composição do catalisador, notou-se uma maior

redutibilidade das espécies de estanho na presença de Pt, sugerindo a formação de espécies $Pt-SnO_x$. Igualmente, os perfis de TPR-H₂ claramente mostraram uma diferença na superfície química do suporte com o maior conteúdo de estanho, aparentando diminuir a interação Pt-Ce, bem como, promover um bloqueio das espécies de oxigênio redutível da superfície da céria, que adicionalmente poderiam participar da reação de oxidação do CO, via mecanismo de Mars-van Krevelen.

Assim, à medida que o teor de estanho aumenta, como no caso do catalisador $Pt1-Sn5/CeO_2$, mais espécies de SnO_x poderiam ser formadas e estas espécies estariam recobrindo os sítios ativos e levando a uma redução na atividade catalítica na reação de PROX-CO.

A partir destes achados, o presente trabalho assumiu que para os catalisadores de Pt-Sn/CeO₂, a adsorção do CO ocorre nos sítios ativos de Pt, modificado por espécies de SnO_x bem como nos sítios de Pt-Ce. Ao mesmo tempo, a ativação e dissociação das moléculas de oxigênio ocorreria nos sítios de Sn na interface Pt/SnO_x. No entanto, comparando os melhores desempenhos dos catalisadores de Pt-Sn/CeO₂ com os monometálicos Pt1/CeO₂ e Pt0.5/CeO₂, fica evidente o papel dominante das espécies Pt-Ce na atividade catalítica.

Relatos na literatura têm enfatizado que os catalisadores bimetálicos de PtSn são sistemas bastantes ativos para a reação de oxidação do monóxido de carbono em condições de baixas temperaturas. Contudo, o mecanismo para a reação de PROX-CO na presença destes catalisadores ainda é bastante controverso.

O efeito do estanho nas propriedades catalíticas do par Pt-Sn são descritos normalmente em termo do efeito geométrico (*ensemble effect*), isto é, o estanho atua na produção de um número específico de sítios de Pt onde ocorre a oxidação do CO (TESCHNER et al., 2012; PEI et al., 2019) e o efeito eletrônico, por mudança nas interações eletrônicas metal-metal (ARRAHLI et al., 2019).

Alguns autores descrevem que a reação ocorre através da adsorção do CO sobre os sítios de Pt, sendo a energia envolvida na adsorção enfraquecida por modificações nas estrutura eletrônica da Pt, causada pela presença de espécies de estanho, que também poderiam aumentar a distancia Pt-Pt, dificultando a adsorção em ponte das moléculas de CO (CAGALYAN et al., 2011; LANZA et al., 2014), o que levaria a um aumento no rendimento da reação.

A molécula de oxigênio, por sua vez, seria adsorvida e dissociada pelas espécies de SnO_x que estão muito próximas das nanopartículas de Pt

(CAGLAYAN et al., 2012; VANDICHEL et al., 2017; VANDICHEL e GRÖNBECK, 2018) e, por efeito de espalhamento (efeito *spillover*), o oxigênio poderia reagir com o CO adsorvido nos sítios de Pt, para formar CO₂ (SCHUBERT et al., 2001; SMIECHOWICZ et al., 2018).

Já BALTACIOĞLU et al. (2007) e AYASTUY et al. (2011), afirmaram que o CO pode somente ser adsorvido nos sítios das nanopartículas de Pt. Já os sítios de Pt-SnO_x e sítios de Sn na interface Sn-Pt são ativos para a adsorção dissociativa das moléculas de oxigênio, não havendo competição entre o CO e O₂ por sítios de reação.

Por outro lado, outros trabalhos na literatura têm mostrado que os sítios de SnO_x são constantemente restaurados pela água presente na corrente gasosa ou pelo H₂ via H₂O para formar grupos OH na superfície das espécies de SnO_x (ARRAHLI et al., 2019). Estas espécies serviriam como oxidantes para o CO quimicamente adsorvido sobre os sítios de platina (SCHRYER et al., 1990; CAGALYAN et al., 2011).

O exposto acima fundamenta as hipóteses levantadas no presente trabalho, ficando evidente a dificuldade em separar os diferentes efeitos que descrevem os mecanismo da reação de PROX-CO na presença de catalisadores suportados de Pt-Sn e não faz sentido tal separação, pois é muito provável que esses efeitos estejam intimamente entrelaçados, ocorrendo simultaneamente e por mais de um mecanismo.

Desta forma, pode existir uma razão ideal entre a carga de Pt e a concentração de Sn na superfície do catalisador, na qual o catalisador exibe alta atividade na oxidação de CO. No presente trabalho, esta relação foi obtida para teores de estanho menores que 0,25 % m, isto é, para os catalisadores Pt0.9-Sn0.1/CeO₂ e Pt0.75-Sn0.25/CeO₂.

No que se refere à estabilidade catalítica, devido aos melhores desempenhos catalíticos obtidos na reação de PROX-CO para os catalisadores com menor fração mássica de estanho, os experimentos foram realizados apenas para os sólidos Pt0.9-Sn0.1/CeO₂, Pt0.75-Sn0.25/CeO₂ e Pt0.5-Sn0.5/CeO₂, na temperatura de reação que forneceu máxima atividade catalítica.

Para os catalisadores Pt0.9-Sn0.1/CeO₂ e Pt0.75-Sn0.25/CeO₂ os testes de estabilidade foram executados na temperatura de 50 °C por 20 horas. Já o catalisador Pt0.5-Sn0.5/CeO₂ foi submetido ao ensaio de estabilidade a 75 °C por 60 horas, temperatura na qual obteve-se máxima conversão de oxigênio. Os resultados estão retratados na Figura 39.

Figura 39 – Estabilidade catalítica na reação de PROX-CO na temperatura de 50 °C para os catalisadores Pt0.9-Sn0.1/CeO₂ e Pt0.75-Sn0.25/CeO₂ e na temperatura de 75 °C para o catalisador Pt0.5-Sn0.5/CeO₂: (a) conversão de CO (X_{CO}), (b) conversão de O₂ (X_{O2}) e (c) seletividade a CO₂ (S_{CO2})



Fonte: Autoria própria

Os resultados obtidos nas medidas da estabilidade catalítica demonstraram que os três catalisadores são bastante estáveis, não sendo observada desativação ao longo do tempo de operação nas condições estudadas. Da mesma forma, os catalisadores mantiveram durante os testes de estabilidade os mesmos níveis de conversão de CO, conversão de O_2 e seletividade em CO₂ observados durantes os testes de desempenho. Os catalisadores Pt0.9-Sn0.1/CeO₂ e Pt0.75-Sn0.25/CeO₂ mantiveram em média, a conversão de CO em 72 % e 64 %, conversão de O₂ em 100 % e 98 % com seletividade em CO₂ de 67 % e 57 %, respectivamente. Para o catalisador Pt0.5-Sn0.5/CeO₂, os resultados médios de conversão de CO, conversão de O₂ e seletividade em CO₂ de seletividade em CO₂ de seletividade em CO₂ neste se testes de conversão de O₂ e seletividade em CO₂ de 67 % e 57 %, respectivamente. Para o catalisador Pt0.5-Sn0.5/CeO₂, os resultados médios de conversão de CO, conversão de O₂ e seletividade em CO₂ foram nesta ordem, 55 %, 100 % e 49 %.

As altas estabilidades catalíticas observadas nas Figura 39 são evidências experimentais de que a superfície catalítica não muda com o tempo, quando submetida a corrente de PROX-CO. Os dados obtidos nos testes de estabilidade sugerem ainda que a reação de PROX-CO na presença de catalisadores de Pt-Sn/CeO₂ ocorre via mecanismo bifuncional. Em tal mecanismo, não há uma competição entre as espécies de CO e O₂ pelos sítios de reação e ambos os sítios ficam muito próximos um do outro, eliminando assim as dificuldades decorrentes da transferência de oxigênio para os sítios de Pt-CO, como postulado nas Equações 7.1 a 7.3, segundo observado nas investigações realizadas por ARENZ et al. (2005), CAGLAYAN et al. (2011), TESCHNER et al. (2012) e ARRAHLI et al. (2019).

$$Pt^* + CO_{(g)} \rightarrow Pt^* - CO_{ads}$$
 Eq. (7.1)

$$SnO_x/Pt + O_{2(g)} \rightarrow SnO_x - O_{ads}$$
 Eq. (7.2)

$$Pt^{*}-CO_{ads} + SnO_{x}-O_{ads} \rightarrow CO_{2(g)} + Pt^{*} + SnO_{x}$$
 Eq. (7.3)

Sendo:

 $Pt^* = sitios de platina modificados por Ce e/ou SnO_x (Pt-Ce, Pt-SnO_x)$

Adicionalmente, é possível que na reação de PROX-CO, a presença de hidrogênio tenha um papel importante na estabilidade catalítica, através da manutenção dos sítios de SnO_x pela formação de grupos hidroxílicos, que serviriam como oxidantes para o CO quimissorvido na Pt. A análise dessa relação, no entanto, exige pesquisas futuras.

7.4 Conclusões Parciais

Os resultados obtidos demostraram que o método de redução por álcool foi eficiente para produzir nanopartículas metálicas de platina, na presença de espécies de SnO_x finamente distribuídas sobre o suporte, sem a necessidade da adição de agente estabilizante.

As imagens de TEM mostraram que as nanopartículas de Pt encontram-se bem distribuídas sobre o suporte céria, com diâmetros menores que 2 nm para todos os catalisadores Pt-Sn/CeO₂ preparados.

As análises de TPR- H_2 indicaram a formação de espécies de SnO_x em íntimo contato com as nanopartículas de Pt para os sólidos com menor teor de estanho. Em contraste, o aumento da concentração de Sn na composição dos catalisadores expôs uma tendência das espécies de estanho espalhar-se pela superfície catalítica, levando a um bloqueio das espécies de oxigênio da superfície da céria.

Os ensaios catalíticos demostraram que a temperatura de 50 °C foi ideal para operação dos catalisadores de Pt-Sn/CeO₂. Abaixo desta temperatura, a conversão de CO é muito baixa e acima, a conversão de CO e seletividade em CO₂ diminuem devido à oxidação indesejada de H₂.

A atividade catalítica aumentou com a diminuição da concentração de estanho na composição dos catalisadores.

Os catalisadores Pt0.9-Sn0.1/CeO₂ e Pt0.75-Sn0.25/CeO₂ mostraram maior atividade catalítica nas condições de PROX-CO a 50 °C, devido à uma maior contribuição das espécies de Pt-SnO_x.

Com o aumento da adição de Sn, houve uma diminuição de atividade catalítica. Isto possivelmente ocorreu pela diminuição das espécies redutíveis da CeO_2 na superfície do catalisador, como resultado da deposição do SnO_x e, provavelmente, a um maior recobrimento das nanopartículas de Pt pelo óxido de estanho, dificultando a adsorção do CO para a reação de PROX.

Os sólidos Pt0.9-Sn0.1/CeO₂, Pt0.75-Sn0.25/CeO₂ e Pt0.5-Sn0.5/CeO₂ mostraram alta estabilidade catalítica, não sendo observada desativação ao longo do tempo de operação na temperatura de 50 °C nas condições de PROX-CO.

8 CATALISADORES DE Pt-Ru SUPORTADOS EM CeO₂

8.1 Aspectos Gerais

Nesse Capítulo encontra-se descrito o estudo realizado para o entendimento da influência das espécies de rutênio no comportamento dos catalisadores de Pt/CeO₂ destinados à reação de PROX-CO.

O rutênio é um metal encontrado na natureza junto com os metais do grupo da platina. É considerado um metal escasso e com disponibilidade limitada, o que dificulta seu uso em aplicações comerciais mais amplas. Embora com preço elevado, é ainda o metal precioso menos caro, dentre os pertencentes ao grupo PGM (AXET e PHILIPPOT, 2020).

O rutênio tem diversos usos, sendo sua maioria na indústria eletrônica para resistores de chip e contatos elétricos resistentes ao desgaste. O óxido de rutênio é usado na indústria química para revestir os ânodos das células eletroquímicas para a produção de cloro. Também utilizado na produção de joias como uma liga com platina (RSC, 2020).

Os compostos de coordenação do rutênio, assim como os complexos de platina, têm sido extensivamente avaliados como potenciais agentes antitumorais e no tratamento da doença de chagas (FIOCRUZ, 2020).

Na área da catálise, o rutênio é um catalisador bastante conhecido, empregado comercialmente para reações catalíticas homogêneas e heterogêneas que exigem um alto grau de seletividade (WANG, Su. et al., 2017). São exemplos de reações que empregam catalisadores baseados em rutênio, a hidrogenação de ácidos orgânicos em álcoois, hidrogenação de açúcares, reforma a vapor de hidrocarbonetos para produção de H_2 , oxidação de álcoois primários em aldeídos e síntese quiral homogênea. Também é usado para síntese de amônia, processos de Fischer-Tropsch, na metanação de CO e CO₂ e na reação de PROX-CO (AXET e PHILIPPOT, 2020; NDOLOMINGO et al., 2020; VOSKANYAN, 2020).

O vasto emprego do rutênio na catálise se deve ao fato que a sua estrutura eletrônica elementar $(4d^75s^1)$ permite que este elemento exiba uma rica variedade de estados de oxidação, incluindo +2, +3, +4, +6 e +8 (o estado de oxidação -2 também é conhecido no complexo Ru(CO)₄⁻²), levando à formação de inúmeros compostos com interessantes propriedades catalíticas e muitas vezes únicas (BION et al., 2008; SWAIN et al., 2013; SHI et al., 2016; AXET e PHILIPPOT, 2020). Adicionalmente, o rutênio é o único metal nobre que em escala nanométrica pode cristalizar-se na estrutura em fase hexagonal compactada (*hpc* do inglês *hexagonal close-packed*), além da estrutura cúbica de face centrada (*fcc*) (FIÉVET et al., 2018).

Nas reações gás-sólido, os catalisadores de Ru são compostos principalmente de Ru metálico, RuO₂ e RuO₄, com pontos de ebulição de 4.147 ° C, 1.400 ° C e 100 °C, respectivamente (SWAIN et al., 2013; SHI et al., 2016). A volatilidade dos óxidos de rutênio, sobretudo para o tetraóxido de rutênio, que além de ser altamente tóxico (RSC, 2020) é um oxidante forte e explosivo em temperaturas acima de 180 °C (SWAIN et al., 2013), é reconhecida como uma limitação séria nas aplicações de catalisadores à base de Ru. Por outro lado, reações gás-sólido como a reação de PROX-CO, que empregam catalisadores tendo como espécies ativas rutênio metálico ou RuO₂, comumente operam em temperaturas de reação inferiores a 400 °C, que são mais baixas que seus respectivos pontos de ebulição. Portanto, a volatilidade destas espécies de Ru não é observada na maioria das reações catalíticas gasosas e não há relatos desse comportamento para tais reações (SWAIN et al., 2013; SHI et al., 2016; AXET e PHILIPPOT, 2020).

Particularmente no caso da reação de PROX-CO, como já mencionado nesse trabalho, os metais nobres estudados são principalmente a platina, paládio e rutênio, suportados em alumina, sílica ou em outros suportes, como zeólitas, nanotubos de carbono ou óxidos de cério (BION et al., 2008; LI, B. et al., 2011; RAH et al., 2020).

Embora a literatura tenha mostrado vários trabalhos na reação de PROX-CO com catalisadores suportados contendo rutênio, a maioria dos sistemas catalíticos são basicamente monometálicos, apresentando altas conversões de CO apenas em temperaturas acima de 100 °C e na presença de excesso de oxigênio (ROSSO et al., 2004; KIM et al., 2009; LI et al., 2011; NGUYEN et al., 2015; RAH et al., 2020). Como consequência, reações indesejadas, tais como a oxidação de H₂, a metanação do CO e CO₂ e as reações de *shift* podem ocorrer simultaneamente, uma vez que todos os reagentes necessários para estas reações (CO, CO₂, H₂, O₂ e H₂O) coexistem no sistema. Igualmente, poucos artigos relatam o uso do sistema bimetálicos Pt-Ru para a reação de PROX-CO em baixas temperaturas. A maior parte se concentra no estudo dos sistemas bimetálicos Pt-Ru para reações de eletrooxidação do monóxido de carbono nos dispositivos de células a combustível, nos quais o Ru melhora a resistência ao envenenamento por CO dos eletrocatalisadores de Pt.

Nestes processos, os sítios de Pt envenenados por CO são regenerados por uma reação entre o CO adsorvido na superfície e uma espécie oxigenada adsorvida no rutênio, que é o metal mais oxofílico. Além disso, também tem sido proposto que alterações nas propriedades eletrônicas de Pt devido à transferência de elétrons do Ru para Pt poderiam contribuir para o aumento da oxidação de CO, devido a promoção da dessorção do CO da Pt. Assim, é possível que o segundo metal auxilie na oxidação do CO em CO₂ por interações bifuncionais e eletrônicas (IANNIELLO et al., 1993; GIORGI et al., 2001; MEHRABADI et al., 2019; WANG, Y. et al., 2019).

OH e SINKEVITCH (1993) foram os pioneiros no estudo dos desempenhos catalíticos destes metais nobres empregados na reação de oxidação preferencial do CO com o objetivo de tratar correntes de hidrogênio para emprego em células a combustível. Compararam a atividade catalítica dos metais nobres Pt, Pd, Rh e Ru e dos metais Co/Cu, Ni/Co/Fe, Ag, Fe, Cr e Mn suportados na alumina. Eles descreveram que os melhores catalisadores em termos de conversão de CO e seletividade em CO₂ foram Ru/Al₂O₃ e Rh/Al₂O₃.

Segundo os autores, a conversão de H_2 foi fortemente inibida pela presença de CO na fase gasosa, o que foi explicado pela maior força de adsorção de CO sobre o metal em relação à força de adsorção do H_2 . No entanto, as condições experimentais escolhidas nesse estudo (0,85% vol. H_2 , 900 ppm CO, 800 ppm O_2 em N_2) não foram muito realísticas, especialmente a quantidade de H_2 , que foi muito menor do que a empregada na reação de PROX, quando utiliza um gás reformado ($H_2 > 80 \%$ v).

IGARASHI e colaboradores (2001) estudaram o desempenho dos catalisadores de Pt, Ru e Pt-Ru (razão mássica 2:1) suportados em zeólita modernita (denotada como $M = Na_8(Al_8Si_{40}O_{96}).24H_2O)$ na reação de oxidação preferencial do CO, operando entre 150 °C e 300 °C. Os catalisadores foram preparados pelo método convencional de troca iônica na temperatura ambiente, seguindo de lavagem com água destilada e secagem. Antes da reação, os catalisadores foram calcinados com oxigênio a 500 °C por 30 minutos e então tratados termicamente, submetendo-os a um fluxo de hidrogênio também a 500 °C por uma hora. A concentração de metal para os catalisadores monometálicos foi de 6 %m.

Os autores observaram as maiores conversões de CO a mais baixa temperatura (150 °C) para os catalisador Pt-Ru/M e atribuíram tal comportamento ao mecanismo bifuncional, com o CO adsorvido na superfície da Pt sendo oxidado pelos átomos de oxigênio adjacentes adsorvidos nos sítios de rutênio.

Para o catalisador de Pt/M, a baixa atividade catalítica foi explicada através de experimentos de FTIR¹⁷ e medidas de massa durante a adsorção de CO e a reação com O_2 utilizando um sistema de micro balança de cristal de quartzo na temperatura de 30 °C. Os experimentos mostraram um alto grau de cobertura de CO sobre os sítios de Pt, dificultando a adsorção dissociativa das moléculas de O_2 e posterior reação de PROX.

Ao contrário da Pt pura, o grau de cobertura de CO sobre o rutênio para o catalisador Ru/M foi bastante baixo em uma ampla faixa de temperatura. Embora essa propriedade pudesse levar a uma taxa de oxidação muito alta do CO, reações indesejáveis como a hidrogenação do CO ou a reação reversa de *shift* também podem ocorrer em maior proporção devido à presença de sítios de adsorção de hidrogênio adjacentes ao CO ou CO₂ adsorvido.

SNYTNIKOV e colaboradores (2003) investigaram o desempenho na reação de PROX-CO de catalisadores monometálicos de Pt e Ru e os bimetálicos de Pt-Ru suportados em carvão, testados em temperaturas de 25 °C a 200 °C, com objetivo de purificar correntes de hidrogênio reformado para emprego em sistemas de células a combustível do tipo PEM. Os catalisadores foram preparados por impregnação úmida, usando um precursor organometálico de Pt ($[Pt_3(CO)_6]_5^{-2}$) e hidroxotricloreto de Ru (RuOCl₃), em diferentes proporções mássicas de Pt-Ru, totalizando 0,5 %m. O precursor de rutênio foi impregnado no sólido Pt/C previamente sintetizado, mantendo a mistura em banho térmico até completa evaporação do solvente. Posteriormente, o sólido foi seco a 100 °C e reduzido em fluxo de hidrogênio na temperatura de 400 °C.

Os resultados dos testes catalíticos na reação de PROX-CO para os catalisadores monometálicos mostraram o catalisador de Ru/C mais ativo que o Pt/C, com o máximo de conversão de CO (98%) nas temperaturas de 120 °C e 170 °C, respectivamente. Já os catalisadores bimetálicos de Pt-Ru/C foram mais ativos que o catalisador Pt/C e menos ativos que o de Ru/C para toda a faixa de temperatura estudada. Além disso, observaram que a atividade dos catalisadores bimetálicos diminuiu com o

¹⁷ FTIR do inglês *Fourier-transform infrared spectroscopy*, refere-se à técnica de espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier.

aumento do teor de rutênio na composição do catalisador, atribuindo tal comportamento a uma possível segregação das fases de Pt e Ru.

Os autores não discutiram com detalhes os resultados de seletividade para CO_2 , que se mostraram muito baixos na máxima conversão de CO, provavelmente devido a promoção da reação de metanação, uma vez que eles observaram a presença de metano no efluente de reação.

CHIN et al. (2006) estudaram a reação de PROX-CO na presença de catalisadores bimetálicos de Pt-Ru suportados em sílica, contendo 1 %m de cada metal, preparados pelo método de impregnação incipiente. Os autores investigaram os efeitos das condições de pré-tratamento dos catalisadores nas propriedades estruturais e na atividade catalítica, empregando dois protocolos: um procedimento de oxidação $(5\%O_2/N_2)$ a 300 °C, seguido de redução com hidrogênio (5 %H₂/N₂) na mesma condição de temperatura; e outro, no qual os catalisadores foram diretamente reduzidos perante fluxo de hidrogênio a 300 °C, sem a etapa previa de oxidação.

Os resultados mostraram 100 % de conversão de CO e conversão O_2 na faixa de temperatura de 120 °C a 160 °C para o catalisador tratado somente com hidrogênio, enquanto o catalisador previamente oxidado alcançou o máximo de 95 % de conversão de CO na temperatura de 150 °C.

De acordo com os autores, através dos dados obtidos nas análises dos catalisadores por EXAFS e espectros de infravermelho de adsorção de CO, o melhor desempenho observado para o catalisador tratado somente com H_2 foi atribuído à significativa quantidade de Pt e Ru presente na superfície do catalisador. Por outro lado, para o catalisador tratado com O_2/H_2 , observou-se uma maior segregação intrapartículas (isto é, segregação dos dois metais dentro da mesma partícula), com a superfície das nanopartículas formadas sendo substancialmente enriquecida em Pt. Além disso, observaram uma menor força da adsorção de CO para o catalisador bimetálico, quando os dados foram comparados aos obtidos com catalisadores monometálicos de Pt/SiO₂ e Ru/SiO₂, presumindo ser devido à presença de interações entre a Pt e o Ru.

Já ALAYOGLU et al. (2008) estudaram a reação de PROX-CO na presença do catalisador contendo nanopartículas de Pt-Ru suportado em γ -alumina, do tipo cascacaroço (*core-shell*), denotado como Ru@Pt, com o rutênio no núcleo e Pt na superfície das nanopartículas. Os experimentos empregando uma corrente de PROX contendo 0,2 % vol de CO e 0,5 % vol de O₂ mostraram 70 % de conversão de CO na temperatura de 30 °C, com seletividade em CO₂ de 80 %. A conversão de CO em 100 % foi alcançada em temperaturas acima de 100 °C.

Conforme descreveram os autores, como no sistema casca-caroço o rutênio está confinado e cineticamente preso dentro da casca da Pt, o mecanismo bifuncional não pode ocorrer neste caso, porque a oxidação do CO necessariamente ocorre nos sítios de Pt presentes na superfície do catalisador, enquanto nenhum rutênio estaria exposto na superfície da nanopartículas.

Através do emprego da técnica de DFT, os autores mostraram que o maior desempenho deste catalisador na oxidação do CO foi alcançado através da modificação da estrutura eletrônica da platina pela presença de espécies de rutênio na subsuperficie. Tal modificação desestabilizou significativamente a ligação Pt-CO, levando a um menor grau de cobertura de CO sobre os sítios de Pt, disponibilizando desta forma, sítios livres de Pt para a adsorção e dissociação das moléculas de O₂. Na corrente de PROX, a alta concentração de hidrogênio favoreceu a formação de espécies intermediárias hidroperoxi na superfície da Pt/Ru, que se decompôs nas espécies de O^{*} e OH*. Posteriormente, a adição das espécies de oxigênio ao CO levou à formação de CO₂, com uma barreira energética de cerca da metade para o catalisador Ru@Pt em relação à Pt pura. A alta atividade na condição de baixa temperatura de reação também foi explicada pelas diferenças encontradas nas barreiras energéticas para a reação de PROX-CO em relação à reação de oxidação do H₂, sendo para esta última 2/3 maior.

Em 2015, NGUYEN e colaboradores publicaram um estudo no qual compararam o desempenho catalítico na reação de PROX-CO para catalisadores monometálicos suportados em céria de todos os metais do grupo da Pt (exceto Os, que formam um óxido altamente tóxico no ar ambiente). Para a preparação dos catalisadores (com 1 %m de metal), os autores empregaram o método de síntese de combustão em solução (SCS do inglês *solution combustion synthesis*), que consiste na combustão rápida e autossustentada da solução aquosa pré-aquecida do sal metálico (geralmente nitrato) e um combustível orgânico, nesse caso a glicina (ácido aminoetanóico). Os catalisadores foram previamente reduzidos em atmosfera de hidrogênio a 400 °C. Os experimentos na reação de PROX-CO consistiram em dois ciclos de aquecimento/resfriamento, na faixa de temperatura de 50 °C a 350 °C, a uma taxa de aquecimento de 80 °C/h.

Os autores mostraram que o catalisador mais ativo foi o de Pt/CeO₂, com conversão máxima de CO na temperatura de 140 °C, enquanto o catalisador de Ru/CeO₂ apresentou a mesma conversão na temperatura em torno de 220 °C. Através das medidas

de frequência de reação do catalisador (TOF do inglês *turnover frequency*), os autores determinaram a ordem de atividade como sendo Pt > Pd > Rh > Ir > Ru.

Para o catalisador suportado de rutênio, a menor atividade catalítica foi explicada ser devida à reação de metanação do CO, que ocorreu simultaneamente à reação de PROX-CO, além da possível formação de compostos de carbono na superfície do catalisador em temperaturas acima de 170 °C, levando ao bloqueio e/ou modificação dos sítios ativos de Ru.

Durante o período entre 2012 e 2020, o levantamento do estado da arte mostrou pouquíssimos trabalhos relacionados à utilização de catalisadores bimetálicos de Pt-Ru na reação de PROX-CO. Os estudos se concentraram na utilização de catalisadores suportados monometálicos de rutênio ou rutênio promovidos por outros metais de transição, que não a platina, sintetizados por diferentes metodologias (PEREÑÍGUEZ et al., 2017; FIORENZA et al., 2018; VOSKANYAN et al., 2020).

Por exemplo, neste ano de 2020, RAH e colaboradores prepararam catalisadores Ru suportados em uma microestrutura casca-caroço de alumínio metálico e gama alumina (denominado como Al@ γ -Al₂O₃), destinados à reação de PROX-CO. De maneira sucinta, o suporte Al@ γ -Al₂O₃ foi sintetizado em autoclave, partindo de partículas de alumínio metálico (10 %m, diâmetro médio $\leq 25 \ \mu$ m) por oxidação hidrotérmica da superfície com água deionizada como solvente, na temperatura de 200 °C por 2 h sob condições de pressão autógena. O catalisador de Ru/Al@ γ -Al₂O₃ foi preparado via impregnação úmida do rutênio (0,5 %m) sobre o suporte, que foi previamente calcinado a 550 °C em atmosfera de ar.

Os testes de atividade para a reação de PROX-CO foram realizados desde a temperatura ambiente até 250 °C, após redução do catalisador na temperatura de 300 °C. Para efeito de comparação, os autores realizaram os testes catalíticos de oxidação do CO na ausência de hidrogênio. Os resultados mostraram 100 % de conversão de CO na reação de PROX-CO na temperatura de 174 °C. Quando o hidrogênio foi removido da corrente, a conversão de CO foi reduzida e os autores sustentaram a conclusão de que a presença de hidrogênio na alimentação teve um efeito positivo na oxidação de CO, pois o hidrogênio poderia reduzir continuamente as espécies de óxido de Ru, que seriam oxidadas pelo oxigênio.

Por outro lado, no referido período, a literatura reportou uma série de trabalhos que investigaram a aplicação de catalisadores bimetálicos de Pt-Ru nas reações de

oxidação do CO, com objetivo de melhorar a atividade catalítica dos eletrocatalisadores de Pt, via reação de eletrooxidação de CO com base tanto no mecanismo bifuncional quanto no efeito eletrônico (LIAN et al., 2015; FARIAS et al., 2017; WANG, Y. et al., 2019, ZHOU, P. et al., 2019; BAZ e HOLEWINSKI, 2020).

Notadamente, o efeito eletrônico relaciona-se ao deslocamento da energia da banda 5d da Pt, o que pode levar ao enfraquecimento da adsorção do CO na superfície. Neste caso, o papel principal do Ru seria modificar a estrutura eletrônica da superfície da Pt interagindo com a sua banda de condução. Supõe-se que esta modificação induza um enfraquecimento da ligação Pt–CO, de maneira que menos energia possa ser requerida para oxidar o CO adsorvido, via espécies de oxigênio adsorvidas nos sítios de Ru.

Analogamente, tais observações podem ser adotadas para o papel do Ru nos catalisadores suportados de platina, aplicados na reação de PROX-CO e preparados pelo método de redução por álcool, como proposto nesse trabalho, no entanto buscando-se máxima conversão de CO em temperaturas inferiores a 100 °C.

8.2 Técnicas Experimentais

8.2.1 Preparação dos Catalisadores de Pt-Ru/CeO₂

Os catalisadores de Pt-Ru suportados em céria foram sintetizados através do método de redução por álcool (MRA), de acordo com os procedimentos descritos no Capítulo 4. Contudo, o meio reacional para síntese foi composto apenas etileno glicol, isto é, a preparação destes catalisadores ocorreu sem adição de água, com objetivo de aumentar o grau de redução dos metais Pt e Ru, pela maior concentração de etileno glicol. Desta forma, a temperatura medida durante o refluxo da mistura foi em torno de 174 °C.

Os sólidos foram preparados de forma a obter o teor mássico metálico de 0,9 %, 0,75 % e 0,5 % para platina, contendo respectivamente, 0,1 %, 0,25 % e 0,5 % de rutênio (base Ru). Os catalisadores foram nomeados como Pt0.9-Ru0.1/CeO₂, Pt0.75-Ru0.25/CeO₂ e Pt0.5-Ru0.5/CeO₂. A adição dos sais precursores de Pt e Ru e do suporte céria foi realizada em quantidades suficientes para obter os teores metálicos de interesse.

A Figura 40 reproduz através de um fluxograma, o procedimento adotado na preparação dos catalisadores. Para auxiliar nas interpretações das análises de TPR, adicionalmente foi preparado um sólido sem adição de Pt, contendo 0,5 %m de Ru suportado em céria, empregando as mesmas condições de sínteses descritas na Figura 40, nomeado como Ru0.5/CeO₂.



Figura 40 - Fluxograma de síntese dos catalisadores de Pt-Ru/CeO2 preparados pelo MRA

Fonte: Autoria própria

8.2.2 Caracterização dos Catalisadores de Pt-Ru/CeO₂

Os catalisadores $Pt0.9-Ru0.1/CeO_2$, $Pt0.75-Ru0.25/CeO_2$ e $Pt0.5-Ru0.5/CeO_2$ foram caracterizados através das técnicas de EDX para determinação semiquantitativa do teor dos metais Pt e Ru e do óxido de cério utilizado como suporte, enquanto o teor de carbono residual nas amostras foi determinado no equipamento LECO. Para o estudo das propriedades estruturais e morfológicas dos catalisadores Pt-Ru/CeO₂, utilizou-se as técnicas de difração de raios X (DRX) e microscopia eletrônica de transmissão (TEM).

A técnica de TPR com hidrogênio foi utilizada para observar a ocorrência de possíveis interações das fases ativas com o suporte, bem como demonstrar a eficiência do método de redução por álcool na produção de nanopartículas metálicas de Pt. Nesse caso, as medidas de TPR-H₂ foram realizadas apara os três catalisadores, Pt0.9-Ru0.1/CeO₂, Pt0.75-Ru0.25/CeO₂ e Pt0.5-Ru0.5/CeO₂ e os resultados discutidos foram comparando aos obtidos para o sólido Ru0.5/CeO₂. As condições empregadas nas caracterizações mencionadas estão reportadas no Capítulo 4.

8.2.3 Desempenho dos Catalisadores de Pt-Ru/CeO₂ na reação de PROX-CO

Os experimentos catalíticos na reação de PROX-CO para os catalisadores Pt0.9-Ru0.1/CeO₂, Pt0.75-Ru0.25/CeO₂ e Pt0.5-Ru0.5/CeO₂ foram realizados em fase gasosa, à pressão ambiente, na faixa de temperatura de 20 °C até 150 °C, empregando condição de $\lambda = 1$ (concentração de O₂ na condição estequiométrica), com velocidade espacial horária de 30.000 mL.g⁻¹_{cat}.h⁻¹. Os procedimentos adotados nos testes de desempenho estão descritos no Capítulo 4.

O catalisador Pt0.75-Ru0.25/CeO₂ foi submetido a um procedimento adicional de redução *in situ* (no reator). O procedimento de redução consistiu em submeter o catalisador ao aquecimento, desde a temperatura ambiente até 300 °C, a uma taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹ em fluxo da corrente gasosa contendo 1 %vol de CO em balanço de H₂. O catalisador permaneceu a 300 °C por duas horas. Em seguida, foi iniciado o teste de desempenho catalítico na reação de PROX-CO na condição de $\lambda = 1$.

Para cada amostra do catalisador Pt0.75-Ru0.25/CeO₂ (sem e com redução *in situ*), imediatamente após os testes catalíticos, foram realizados testes de estabilidade catalítica. Os experimentos consistiram em submeter a amostra ao fluxo da corrente de PROX-CO em condição isotérmica por no mínimo 20 horas. Para o catalisador Pt0.75-Ru0.25/CeO₂ sem tratamento prévio de redução, a estabilidade catalítica foi medida

em temperatura isotérmica de 75 °C. No caso da amostra que foi previamente reduzida *in situ*, o teste de estabilidade foi realizado na temperatura constante de 50 °C.

8.3 Resultados e Discussões

8.3.1 Caracterização dos Catalisadores de Pt-Ru/CeO₂

A Tabela 9 apresenta os resultados de teor de metais obtidos para os catalisadores de Pt-Ru/CeO₂, que foram medidos através das análises de EDX. Os resultados experimentais estão próximos aos teores nominais, considerando que as determinações por esta técnica são semiquantitativas.

Os resultados de EDX também demonstram, assim como já discutido nos Capítulos anteriores, que o método de redução por álcool foi eficiente para depositar sobre suporte, ambos a platina e o rutênio, bem como, não houve significativa lixiviação dos metais durante a etapa de lavagem do precursor catalítico. As análises de EDX não evidenciaram a presença de quantidades de cloro nas amostras, mostrando que o processo de lavagem foi eficiente para remoção dos resíduos de síntese.

Tabela 9 – Composição química dos catalisadores Pt-Ru/CeO₂

Catalisadores	Teores Nominais (%m)		Fração Mássica por EDS (%m)		
	Pt	Ru	Pt	Ru	CeO ₂
Pt0.9-Ru0.1/CeO ₂	0.90	0,10	1,14	0,17	98,7
Pt0.75-Ru0.25/CeO ₂	0,75	0,25	0,85	0,24	98,9
Pt0.5-Ru0.5/CeO2	0,50	0,50	0,57	0,43	99,0

Fonte: Autoria própria

Os valores obtidos para teores de carbono, medidos pelo equipamento LECO, foram respectivamente 658 ppm, 496 ppm e 709 ppm para os catalisadores Pt0.9-Ru0.1/CeO₂, Pt0.75-Ru0.25/CeO₂ e Pt0.5-Ru0.5/CeO₂, enquanto para o suporte céria foi de 604 ppm, conforme reportado na Tabela 6 (Capítulo 6). Estes resultados mostraram que a etapa de lavagem durante a preparação dos catalisadores foi eficiente para remover os resíduos de síntese, devido as reações de decomposição do etileno glicol, que poderiam bloquear os sítios ativos de Pt e Ru.

Os difratogramas de raios X para as amostras dos catalisadores de Pt-Ru/CeO₂ são reportados na Figura 41 e exibem apenas as linhas de difração características da estrutura cristalina fluorita da céria (PDF#43-1002), com os planos cristalinos nas posições dos ângulos $2\theta = 33,4^{\circ}$, $38,8^{\circ}$, $56,0^{\circ}$, $66,8^{\circ}$, $70,2^{\circ}$ e $83,1^{\circ}$. Para os três catalisadores analisados, não foi observado deslocamentos significativos nas raias de difração da céria, apontando que, provavelmente os metias Pt e Ru não foram incorporado à estrutura cristalina da céria.

Figura 41 – Difração de raios X para os catalisadores bimetálicos Pt-Ru/CeO₂ destinados à reação de PROX-CO: (a) CeO₂, Pt0.9-Ru0.1/CeO₂, Pt0.75-Ru0.25/CeO₂ e Pt0.5-Ru0.5/CeO₂, (b) ampliação no perfil de DRX em 20 entre 46° e 56°, região onde encontra-se os planos cristalográficos mais intensos da Pt (fonte de radiação Cok α 1, λ = 1,78896 Å)



Fonte: Autoria própria

Os padrões de DRX não mostraram diferenças entre os catalisadores de Pt-Ru/CeO₂ e o suporte céria, indicando que o tamanho dos cristalitos das espécies de Pt e Ru são muito pequenos para serem detectados por DRX, além das concentrações metálicas muito baixas.

Cabe destacar que para os catalisadores de Pt-Ru/CeO₂ propostos nesse estudo, as fases cristalinas de platina (*fcc*), ligas de Pt-Ru, rutênio metálico (*fcc e hpc*) e dióxido de rutênio foram pesquisadas, focando no pico cristalográficos mais intenso, mas não foram identificadas nos perfis de difração obtidos. No caso da espécie RuO₂, o pico com maior intensidade relativa, referente ao plano (110) em $2\theta = 32,6^{\circ}$ (fase tetragonal rutilo) poderia estar sobreposto ao pico da céria de maior intensidade em $2\theta = 33,4^{\circ}$ (111).

Resultados similares foram obtidos por LI, B. e colaboradores (2011), que realizaram a difração de raios X para catalisadores suportados em carvão ativado contendo 5 %m de rutênio, destinados à reação de PROX-CO. Os difratogramas apresentaram mesmo perfil entre o suporte e os catalisadores, não sendo observadas linhas de difração para o rutênio metálico. Segundo os autores, os resultados implicaram que o tamanho dos cristalitos de Ru metálico estava abaixo da limitação detectável de 4 nm para a técnica de DRX.

Anteriormente em 2008, LIMA e GONZALES também empregaram a técnica de DRX para estudar catalisadores suportados em carvão contendo ligas de Pt-Ru, Pt-Rh e Pt-Ru-Rh, com o objetivo de melhorar a resistência ao envenenamento por CO dos eletrocatalisadores suportados de Pt empregados na reação de eletrooxidação de etanol. Os catalisadores contendo fração mássica de 20 % de Pt e razão atômica 1:1 para as ligas binárias e ternárias, foram preparados por impregnação incipiente, com posterior redução com fluxo de hidrogênio a 500 °C.

Apesar destes catalisadores apresentarem concentração de platina e rutênio muito superiores aos teores metálicos propostos nesse trabalho, os autores observaram que as reflexões para os catalisadores binários e ternários indicaram a formação de materiais nanoestruturados com pequenos tamanhos de grão. No caso particular do catalisador Pt-Ru/C, os difratogramas não mostram deslocamento dos ângulos de difração da Pt com adição de Ru, mas observaram alguma segregação do Ru metálico na fase hexagonal.

Já VOSKANYAN e colaboradores (2020) aplicaram a técnica de difração de raios X em seus estudos para determinar as composições e pureza dos catalisadores de Ru-CeO₂/SiO₂ (Ru_xCe_{1-x}O_{2-y}) com diferentes teores de Ru (1 a 20 %m), sintetizados por meio do método de síntese de combustão em solução coloidal (CSCS)¹⁸, com o objetivo de incorporar o Ru na rede da céria. A síntese ocorreu na temperatura inicial de 300 °C para acionar a combustão, e uma vez iniciada, a reação se tornou autossustentável. A atividade catalítica dos materiais foi avaliada na reação de oxidação do CO em baixas temperaturas.

¹⁸ CSCS do inglês *colloidal solution combustion synthesis* é um método de síntese que utiliza a diferença de energia química armazenada entre reagentes e produtos, que é liberada como calor. O calor autogerado é suficiente para converter os reagentes misturados atomicamente nos produtos cristalinos desejados em poucos segundos (VOSKANYAN et al., 2020).

Segundo os autores, os resultados de DRX mostraram reflexões referentes à fase cúbica de CeO₂ com estrutura fluorita. O catalisador com menor teor de Ru apresentou picos de difração fracos em $2\theta = 26,13^{\circ}, 41,7^{\circ}$ e $44,6^{\circ}$, correspondentes às espécies de RuO₂. Por outro lado, à medida que o teor de rutênio aumentou, os difratogramas não apresentaram mais os picos característicos das espécies de RuO₂, argumentado ser devido a formação de partículas muito pequenas, os materiais tornaram-se mais amorfos e observou-se incorporação do rutênio na rede da céria, evidenciado pela redução da constante de rede.

Os autores associaram este comportamento aparentemente controverso com o método de síntese empregado. Nesse caso, para baixas quantidades do precursor do rutênio (RuCl₃), a temperatura máxima de combustão foi alta, pois a conversão de RuCl₃ em RuO₂ é um processo endotérmico que diminui a temperatura máxima. Com o aumento subsequente do teor de rutênio, a temperatura de combustão diminui, levando a formação de cristalitos de tamanhos pequenos. Além disso, como o raio iônico efetivo do cátion Ru^{+4} (0,76 Å) é menor que o do cátion Ce^{+4} (1,01 Å), os íons de Ru penetraram facilmente na estrutura da céria, formando soluções sólidas em concentrações mais altas de rutênio.

A técnica de TEM também foi empregada para caracterizar a morfologia dos catalisadores de $Pt-Ru/CeO_2$ e as imagens coletadas são apresentadas nas Figuras 42 a 44, respectivamente para os catalisadores $Pt0.9-Ru0.1/CeO_2$, $Pt0.75-Ru0.25/CeO_2$ e $Pt0.5-Ru0.5/CeO_2$.

De uma maneira geral, as micrografias mostraram nanopartículas bem dispersas sobre o suporte céria para todos os catalisadores. No entanto, à medida que a porcentagem de platina diminui, um decréscimo visível no tamanho das partículas dos catalisadores foi observado.

Segundo JACKSON et al. (2017), este comportamento pode ser explicado pelo fato de que a platina é um átomo maior (1,39 Å) e, portanto, possui um tamanho de partícula maior em um aglomerado (*cluster*). Assim, se o rutênio (1,34 Å) for incluído no *cluster* de platina, o tamanho das partículas tende a diminuir.

Figura 42 – Microscopia eletrônica de transmissão para o catalisador Pt0.9-Ru0.1/CeO₂ e seu respectivo histograma: (a) Imagem na escala 20 nm, (b) Imagem na escala 5 nm e (c) Histograma









Fonte: Autoria própria

Figura 43 – Microscopia eletrônica de transmissão para o catalisador Pt0.75-Ru0.25/CeO₂ e seu respectivo histograma: (a) Imagem e (b) Histograma



Fonte: Autoria própria



Figura 44 – Microscopia eletrônica de transmissão para o catalisador Pt0.5-Ru0.5/CeO₂

Fonte: Autoria própria

A distribuição do tamanho de partículas, determinada através da construção de histogramas, indicou para os catalisadores Pt0.9-Ru0.1/CeO₂ e Pt0.75-Ru0.25/CeO₂ tamanhos menores que 3 nm. Para estes materiais, os diâmetros médios de partículas foram de 2,2 nm e 1,9 nm respectivamente. Já para o catalisador Pt0.5-Ru0.5/CeO₂, o baixo número de nanopartículas metálicas apresentadas nas micrografias, devido ao menor conteúdo de Pt e Ru, não possibilitou determinar a distribuição do tamanho de partículas. Os diâmetros das partículas foram apenas estimados numa média de 1,4 nm.

No caso do catalisador Pt0.9-Ru0.1/CeO₂, com maior conteúdo de Pt, foi realizado o tratamento matemático de FFT via programa *ImageJ* em algumas imagens de TEM em alta resolução. As partículas cristalinas calculadas para a CeO₂ apresentam-se como planos de cristal com um espaçamento (111) de 0,31 nm corroborando os resultados obtidos nas análises de DRX.

Por outro lado, a identificação dos planos cristalinos através do tratamento matemático de FFT não evidenciou com clareza a presença de espécies distintas de Pt, Ru metálico, RuO₂ ou mesmo a formação da liga PtRu. Contudo, os cálculos mostraram valores de distância interplanar de 0,22 nm e 0,23 nm. O valor de 0,22 nm é característico do plano cristalino (111) da platina de estrutura cúbica de face centrada (*fcc*). Já no caso da distância interplanar de 0,23 nm, esse valor pode também ser atribuído tanto ao plano (100) do rutênio cristalino em fase hexagonal compactada (*hpc*), quanto ao plano (200) da estrutura cristalina RuO₂ tetragonal. Em virtude do baixo teor de rutênio na amostra, é razoável supor que o espaçamento 0,23 nm refere-se ao plano (111) da Pt com alguma influência (ou incorporação) de espécies de Ru na estrutura cristalina *fcc* da Pt.

Resultados similares foram divulgados nos trabalhos de ALAYOGLU et al. (2008) com catalisador do tipo casca-caroço (*core-shell*), nomeado como Pt@Ru/ γ -Al₂O₃. Por meio da técnica de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução, os autores observaram nanopartículas típicas de Ru@Pt com distancia interplanar de 0,23 para os planos (111) e tamanho médio de partículas de 4,1 nm. Prepararam uma liga de PtRu para comparação de resultados e as análises de TEM mostraram a formação da liga com estrutura *fcc* e distância interplanar de 0,22 nm para os planos (111). Através desta técnica, os autores confirmaram a presença do rutênio no núcleo e a Pt na superfície das nanopartículas.

Em conjunto com análises de DRX e XPS, identificaram que o núcleo do *coreshell* foi formado por um misto amorfo de Ru^{+4}/Ru^{0} . Empiricamente, declararam que uma camada fina de RuO_2 cobria o núcleo de Ru^{0} , sendo esta espécie necessária para o revestimento de Pt. Tal hipótese foi baseada nas observações que partículas de Ru preparadas em condições anaeróbicas rigorosas não forneceram boas sementes para o crescimento de partículas do tipo casca-caroço e resultaram na formação de misturas com fases monometálicas separadas.

Em contrapartida, durante a reação de PROX-CO, as nanopartículas de Ru foram reduzidas ao estado metálico na presença de H_2 da carga de alimentação, mesmo na temperatura ambiente. Este catalisador foi o mais ativo na conversão de CO do que a liga PtRu e do que os respectivos catalisadores monometálicos de Pt e Ru.

Já XU, W. e colaboradores (2012) estudaram o comportamento catalítico na conversão de CO através da reação de *shift* dos catalisadores de Pt/CeO₂, Ru/CeO₂ e a liga PtRu/CeO₂ (0,5 %m). Os materiais foram preparados via impregnação úmida na temperatura de 60 °C, mantidos nesta condição por cerca de 10 horas até formar uma pasta homogênea, sendo posteriormente secos em estufa a 100 ° C e calcinados a 350 °C por 5 horas em fluxo de ar. A caracterização morfológica dos sólidos pela técnica de TEM revelou para o suporte céria, o plano cristalino (111) com espaçamento de 0,32 nm, no qual foram vistas várias partículas da liga de PtRu com tamanhos entre 1,5 nm e 3 nm. Para as espécies da liga PtRu, foram medidas as distancias interplanares de 0,22 nm e 0,19 nm, sendo atribuídas, nesta ordem, aos planos cristalinos (111) e (200). Os dados obtidos pela microscopia eletrônica de transmissão em alta resolução também demonstrou que o Ru pôde substituir até 70 % dos átomos em uma rede de Pt pura, mantendo a estrutura cúbica de face centrada (*fcc*), mas com uma redução na constante de rede cristalina.

Mais recentemente, WANG, Y. et al. (2019) empregaram um método de síntese de eletrocatalisadores suportados de Pt-Ru do tipo casca-caroço em condições de síntese similares ao proposto no presente trabalho, porém com alto conteúdo metálico; e empregaram a técnica de TEM para estudar a morfologia dos materiais.

Os autores prepararam catalisadores de Pt-Ru (20 %m Pt e 10 %m Ru) suportados em um mistura de carvão ativado e óxido de titânio, depositando os metais sob refluxo, usando etanol como solvente e agente redutor. A adição de Ru teve o objetivo de aumentar a resistência dos catalisadores de Pt ao envenenamento por CO, quando submetido à reação de oxidação do metanol em dispositivos de células a combustível.

Os resultados de TEM mostraram que as partículas metálicas estavam homogeneamente dispersas na superfície do carbono, com tamanho médio de 4,54 nm. Este valor de tamanho de partículas foi superior ao observado para o catalisador monometálico de Ru depositado individualmente no carbono, sugerindo que a Pt estaria depositada na superfície do Ru, levando à formação da liga Ru-Pt. Por meio das análises de TEM de alta resolução, identificaram que o espaçamento 0,23 nm estava cercado pelo plano 0,22 nm, indicando que Ru com direção cristalográfica (100) foi encapsulado por Pt com superfície (111). Este catalisador foi o que apresentou melhor eficiência na reação eletrocatalítica, sendo atribuído ao Ru, o papel de reduzir a força de ligação da Pt-CO, o que liberou mais sítios ativos de Pt para oxidação do metanol.

Para estudar um pouco mais a formação das espécies ativas dos catalisadores de $Pt-Ru/CeO_2$ empregou-se a técnica de $TPR-H_2$ para investigar a redutibilidade da Pt e Ru, bem como as interações metálicas com o suporte céria. A Figura 45 reproduz os resultados obtidos nas medidas de TPR em comparação com a amostra $Ru0.5/CeO_2$.

Figura 45 – Perfis de TPR para os catalisadores de Pt-Ru/CeO₂ e com o sólido Ru0.5/CeO₂: (a) CeO₂, (b) Ru0.5/CeO₂, (c) Pt0.9-Ru0.1/CeO₂, (d) Pt0.75-Ru0.25/CeO₂ e (e) Pt0.5-Ru0.5/CeO₂



Fonte: Autoria própria

Em primeira análise, o perfil da TPR-H₂ da amostra Ru0.5/CeO₂ (isenta de Pt) mostrou dois picos de consumo de H₂, nas temperaturas próximas de 276 °C e 779 °C. Comparando este perfil ao do suporte céria, atribuiu-se o primeiro pico de consumo de hidrogênio à redução dos cátions Ce⁺⁴ na superfície da céria, que foi deslocado para uma temperatura mais baixa, de 460 °C no suporte para 276 °C no material Ru0.5/CeO₂, como

resultado de uma forte interação da céria de superfície com as espécies de rutênio. O segundo pico refere-se à redução dos íons Ce⁺⁴ nas camadas internas da céria.

É bem conhecido na literatura que o perfil de redução do rutênio a partir de espécies tais como RuCl₃ e RuO₂ ocorre normalmente em duas regiões de temperaturas inferiores a 300 °C, dependendo do método de síntese empregado e da interação do metal com o suporte. O primeiro pico de redução refere-se ao rutênio em fraca interação com o suporte ou à redução do sal precursor, enquanto a redução em mais alta temperatura está relacionada com a forte interação metal-suporte ou com espécies de RuO₂ bem dispersas na superfície do suporte (BOND e RAJARAM, 1986, ZONETTI et al., 2008, WANG, X. et al., 2018).

No presente trabalho, o sólido Ru0.5/Ce O_2 , assim como os catalisadores de Pt-Ru/Ce O_2 , foram sintetizados na presença de etileno glicol como solvente e esse poliol é capaz de sozinho reduzir o RuCl₃ (precursor de Ru empregado na síntese dos catalisadores). No entanto, na síntese dos catalisadores bimetálicos de Pt-Ru/Ce O_2 , ambos íons Pt e Ru estão presente no meio reacional e ao mesmo tempo, portanto é esperado que os íons de Pt⁺⁴ (E $^0_{298K}$ = +0,70 V) sejam mais facilmente reduzidos pelo etileno glicol do que os íons Ru⁺³ (E $^0_{298K}$ = +0,25 V)¹⁹.

Além disso, na redução de espécies de rutênio por etileno glicol em altas concentrações metálicas ou na presença de outro metal, muitas vezes faz-se necessário adicionar ao meio reacional um agente redutor auxiliar (por exemplo, borohidreto) para garantir completa redução dos íons de Ru (PERKAS et al., 2005; SANTOS, M. et al., 2017; CHOUDHARY e PRAMANIK 2020) bem como uma base (como por exemplo NaOH) para maximizar a deposição das partículas de Ru sobre o suporte (TOLMACHEV e PETRII, 2017; FIEVÉT et al., 2018).

Para os catalisadores bimetálicos de Pt-Ru/CeO₂, os picos de redução em mais baixas temperaturas foram deslocados, em relação ao da céria pura, em maior grau à medida que o teor de rutênio aumentou. Já a região de redução da céria mássica, permaneceu em temperaturas acima de 780 °C e não foram observadas diferenças significativas entre os três catalisadores e o suporte, indicativo de que os metais Pt e Ru não encontram-se no interior da estrutura cristalina da céria. Adicionalmente, as curvas de TPR-H₂ não mostram picos de redução característicos das espécies de Pt, ou seja, a platina

¹⁹ Tabela de Potencial Padrão de Redução. Disponível em:

< https://sistemas.eel.usp.br/docentes/arquivos/198273/448/potenciais_3.pdf >. Acesso em: 1 jun. 2020.

presente nesses catalisadores estaria na sua forma metálica, como discutido nas análises de TEM.

A curva da TPR-H₂ para o catalisador Pt0.9-Ru0.1/CeO₂ mostrou a primeira região de consumo de hidrogênio deslocada para a temperatura em torno de 393 °C, a partir de 460 °C da céria pura. Tomando também como referência o perfil de redução do catalisador monometálico de Pt (veja Figura 11 Capítulo 5), a temperatura de redução em 393 °C é apenas ligeiramente maior que a observada para o catalisador monometálico Pt1/CeO₂, que foi de 382 °C. Portanto, pressupõe-se que a presença de pequenas quantidades de rutênio pouco influenciou na redução das espécies de oxigênio da superfície da céria, sendo a maior contribuição oriunda das espécies de Pt, interagindo com a céria, deslocando o pico de redução das espécies de oxigênio de superfície para menores temperaturas, como já discutido anteriormente no Capítulo 5.

Com o aumento da concentração de rutênio nos catalisadores, o oposto foi observado. Para os catalisadores de Pt0.75-Ru0.25/CeO₂ e Pt0.5-Ru0.5/CeO₂, as curvas da TPR mostraram um deslocamento bastante acentuado no primeiro pico de redução, mudando de 460 °C para o suporte céria, para respectivamente, 300 °C e 263 °C, similar ao observado para o material isento de Pt, Ru0.5/CeO₂. Esse comportamento no perfil de redução, claramente mostra um efeito significativo das espécies de rutênio sobre a redução do oxigênio de superfície da céria. Notadamente, a curva de TPR para o catalisador Pt0.5-Ru0.5/CeO₂ aponta também a contribuição da Pt no deslocamento no primeiro pico de redução da céria, dado que a temperatura foi ainda menor (263 °C) do que no caso do material com mesmo teor de Ru sem a presença da Pt (276 °C).

A partir dos dados de TPR-H₂, alinhados aos obtidos nas análises de DRX e TEM, admite-se que, para os catalisadores de Pt-Ru/CeO₂, o método de redução por álcool produziu catalisadores contendo nanopartículas metálicas de platina e espécies de rutênio reduzidas e parcialmente reduzidas (denominadas aqui de respectivamente Ru⁰ e Ru^{+ δ}) bem dispersas sobre o suporte. Igualmente, a caracterização dos catalisadores não demonstrou resultados compatíveis com a presença de Ru na rede da céria.

Complementarmente, os resultados de TPR-H₂ e TEM indicam que para o catalisador Pt0.9-Ru0.1/CeO₂, em função do menor teor de rutênio, é provável que o excesso de etileno glicol tenha sido capaz de reduzir completamente os precursores clorados de Pt e Ru e, nesse caso, as espécies de rutênio estejam bem distribuídas entre as partículas de Pt metálica. Todavia, conforme o teor de rutênio aumentou para 0,25 %m e 0,5 %m, respectivamente para os catalisadores Pt0.75-Ru0.25/CeO₂ e Pt0.5-Ru0.5/CeO₂,

uma menor quantidade de espécies de Ru⁰ foram formadas, dando lugar a um maior número de espécies parcialmente reduzidas e com forte interação com as espécies da céria de superfície.

As análises de TPR evidenciam a formação de espécies de Pt-Ru⁰, Pt-Ru^{+ δ}, assim como espécies de Ru⁰ e Ru^{+ δ}, interagindo fortemente com a superfície da céria para formar as ligações Ru-O-Ce. Estas hipóteses são concordantes com os achados reportados na literatura com catalisadores de Ru suportados em céria. Por exemplo, WADA e colaboradores (2011) estudaram o perfil de TPR-H₂ de catalisadores de Ru/CeO₂ empregados em reações de oxidação de álcoois.

Os autores realizaram a análise de TPR para o suporte céria e para o catalisador Ru/CeO₂ (2 %m Ru). A curva de TPR para o suporte céria mostrou dois picos de redução, um entre 300 °C e 500 °C, que foi atribuído à redução das espécies de superfície do Ce⁺⁴ e o outro, em temperaturas superiores a 500 °C, referente à redução das espécies de Ce⁺⁴ da rede. Já para o catalisador Ru/CeO₂, o perfil de TPR mostrou que o pico de redução da CeO₂ em mais baixa temperatura desapareceu. Segundo os autores, os resultados evidenciaram que as espécies de Ru aceleraram a redução do Ce⁺⁴ de superfície, provavelmente devido à migração de espécies de oxigênio da superfície de CeO₂ para espécies de rutênio, levando a formação de espécies de Ru=O altamente dispersas na superfície do catalisador.

MA, Z. e colaboradores (2017) também estudaram o comportamento dos catalisadores de Ru/CeO₂, empregando três nanocristais de céria com diferentes morfologias (nanocubos, nanohastes e nanopartículas) na reação de síntese de amônia. Os autores observaram para a céria os dois picos de consumo de hidrogênio característicos da redução dos íons Ce⁺⁴ de superfície e da massa, respectivamente, na faixa de temperatura de 415 ° a 498 °C e acima de 600 °C.

Após o carregamento do Ru, esses picos de redução do oxigênio da superfície da céria mudaram para as temperaturas mais baixas. Segundo os autores, os picos de redução a mais baixas temperaturas refletiram um enfraquecimento da ligação Ce-O por forte ligação às espécies Ru, através do efeito de interação eletrônica metal-suporte (EMSI, do inglês *electronic metal-support interaction*), relacionando a formação de fortes ligações químicas da céria às nanopartículas de Ru.

Ainda segundo os autores, estas fortes ligações Ru-O-Ce causaram a transferência de elétrons do Ru para apoiar a formação de espécies parcialmente reduzidas, nomeadas pelos autores como Ru_n^{+} . Através dos dados de consumo de hidrogênio

alinhados às análises de XPS, os autores identificaram que para o catalisador de Ru suportado nas nanopartículas de céria, as temperaturas mais baixas de redução foram atribuídas à abstração de O⁻² da céria superficial pelo hidrogênio, facilitada pela presença destas nanopartículas de Ru.

Outra interessante observação relatada pelos pesquisadores foi que, após a redução do oxigênio da superfície nos catalisadores de Ru/CeO₂, o sistema metálico Ru/Ce formado pôde absorver um excesso de hidrogênio (observado nos cálculos de H₂ consumido), para formar hidreto de cério, CeH_{2+x}, que para síntese da amônia teria um efeito positivo na atividade desses catalisadores.

As caracterizações discutidas no presente trabalho para os catalisadores de Pt-Ru/CeO₂ mostraram que o método de redução por álcool produziu eficientemente nanopartículas metálicas de platina, com possível formação de espécies de Ru⁰ e Ru^{+ δ} interagindo fortemente com a superfície da céria.

8.3.2 Desempenho dos Catalisadores Pt-Ru/CeO₂ na reação de PROX-CO

Os catalisadores de platina e rutênio suportados em céria foram examinados na reação de PROX-CO na faixa de temperatura de 20 °C até 150 °C, empregando concentração de oxigênio em $\lambda = 1$ (condição estequiométrica).

A Figura 46 exibe os resultados obtidos nos ensaios catalíticos para conversão de CO, conversão de O₂ e seletividade em CO₂ para os catalisadores Pt0.9-Ru0.1/CeO₂, Pt0.75-Ru0.25/CeO₂ e Pt0.5-Ru0.5/CeO₂. Na Figura 46(a) estão expressos os resultados de conversão de CO em função da temperatura de reação para os catalisadores bimetálicos de Pt-Ru/CeO₂, onde nota-se que os três sólidos foram praticamente inativos na temperatura de 20 °C. Com a elevação da temperatura, os sólidos mostraram um ligeiro aumento na atividade catalítica, com máximas conversões de CO nas temperaturas de 50 °C e 75 °C. Entretanto, com um aumento ainda maior da temperatura de reação, a conversão de CO decresceu, com níveis abaixo de 20 % desde 75 °C até 150 °C.

O catalisador Pt0.9-Ru0.1/CeO₂ mostrou a maior conversão de CO na temperatura de 75 °C, atingindo 21 %, sendo esse sólido o mais ativo dentre os três catalisadores de Pt-Ru/CeO₂ preparados. Para o catalisador Pt0.75-Ru0.25/CeO₂, a maior conversão de CO também foi alcançada na temperatura de 75 °C, sendo de 18 %. Em contrapartida, o catalisador com maior teor de rutênio, Pt0.5-Ru0.5/CeO₂, apresentou 19 % de conversão de CO na temperatura de 50 °C.



Figura 46 – Atividade dos catalisadores Pt-Ru/CeO₂ na reação de PROX-CO: (a) conversão de CO (X_{CO}), (b) conversão de O₂(X_{O2}) e (b) seletividade em CO₂(S_{CO2})

Fonte: Autoria própria

A conversão de O_2 retratou perfil similar ao da conversão de CO. Como mostra a Figura 46(b), na temperatura de 20 °C, os catalisadores de Pt-Ru/CeO₂ praticamente não apresentam consumo de O_2 , sendo a conversão máxima de 6 %. Todavia, o aumento da temperatura de reação proporcionou um aumento na conversão de O_2 , chegando aos níveis de 100 % a partir da temperatura de 75 °C. As altas conversões de O_2 são relativas à promoção da reação de oxidação do hidrogênio para formação de água.

Para o catalisador Pt0.9-Ru0.1/CeO₂, os resultados dos ensaios catalíticos mostram que o aumento da temperatura favoreceu a conversão de O₂, observando-se um crescimento de 14 % em 50 °C para 94 % na temperatura de 75 °C. A conversão de 100 % de O₂ foi obtida na temperatura de 100 °C, mantendo-se constante até a temperatura de 150 °C.

Já no caso do catalisador Pt0.75-Ru0.25/CeO₂, a máxima conversão de O₂ ocorreu em mais baixa temperatura, aumentando de 18 % para 100 % quando a temperatura subiu de 50 °C para 75 °C e se manteve nesse máximo até o último patamar de temperatura de reação, que foi de 150 °C.

No caso do catalisador Pt0.5-Ru0.5/CeO₂, esse material apresentou conversão de O₂ de 74 % na temperatura de 50 °C. Com o incremento de temperatura, a conversão de oxigênio é favorecida, chegando a 100 % a 75 °C, permanecendo nesse nível até a finalização do experimento em 150 °C.

Quanto à seletividade em CO_2 , as curvas dos ensaios catalíticos exibidas na Figura 46(c) apontam a tendência esperada, em que as maiores seletividade foram obtidas para os catalisadores que apresentaram maior conversão de CO, com o menor consumo de oxigênio. Nesse sentido, nas temperaturas de 50 °C e 75 °C, o catalisador Pt0.9-Ru0.1/CeO₂ mostrou-se o mais seletivo, seguido pelo sólido Pt0.75-Ru0.25/CeO₂ e Pt0.5-Ru0.5/CeO₂.

Esses resultados atestam que nas condições empregadas nas sínteses e nos testes catalíticos do presente trabalho, a adição de rutênio no sistema Pt/CeO_2 tem um efeito negativo bastante pronunciado na atividade catalítica da reação de PROX-CO, conduzindo à uma supressão da conversão de CO em todo intervalo de temperatura estudado.

Até onde foi possível pesquisar, não foram encontrados na literatura relatos detalhados descrevendo a atividade de catalisadores bimetálicos de Pt-Ru/CeO₂ em condições semelhantes às empregadas nesse estudo. Os trabalhos divulgados reportam atividade catalítica na reação de PROX-CO em condições de altas temperaturas, normalmente acima de 200 °C e com excesso de oxigênio na corrente de alimentação do reator, seja em sistemas monometálicos de Ru ou bimetálicos de Pt-Ru.

Por exemplo, os autores ROSSO et al. (2004) e NGUYEN et al. (2015) testaram os catalisadores monometálicos suportados do grupo da platina na reação de PROX-CO e notificaram que o catalisador suportado de Ru apresentou menor atividade catalítica em condições de temperatura de reação inferiores a 120 °C, mesmo com um ligeiro excesso de oxigênio. Já KIM et al. (2009, 2010); LI, B. et al. (2011) e RAH et al. (2020) declaram em seus trabalhos que os catalisadores de rutênio são os mais promissores para a reação de PROX-CO operando em temperaturas acima de 100 °C. No entanto, os autores destacam que em temperaturas acima de 120 °C, a reação de PROX-CO
pode ocorrer simultaneamente à reação de metanação do CO e de deslocamento gás-água (*shift*).

Por outro lado, SNYTNIKOV et al. (2003) e ALAYOGLU et al. (2008) afirmaram que os catalisadores suportados bimetálicos de Pt-Ru foram os mais ativos na reação de PROX-CO que os monometálicos de Pt. O primeiro autor atribuiu a aprimorada atividade catalítica na temperatura de 130 °C, à obtenção de sítios distintos de Pt e Ru para adsorção de CO e O_2 , respectivamente. Já o grupo do ALAYOGLU declarou a melhor atividade catalítica, com máxima conversão de CO na temperatura de 85 °C, à formação de sítios livres de Pt e o par PtRu, sendo o CO adsorvido na Pt , enquanto o par PtRu promoveu um mecanismo no qual a dissociação das moléculas de oxigênio foi dependente da presença H₂ para ocorrer e formar espécies intermediárias de hidroperóxido (OH₂), que foram dissociadas em O e OH, responsáveis por oxidar o CO adsorvido nos sítios isolados de Pt.

Recentemente VOSKANYAN e colaboradores (2020) em seus estudos com os catalisadores de RuCeO₂/SiO₂ (Ru_xCe_{1-x}O_{2-y}), observaram que uma quantidade apropriada de Ru na rede de céria levou à formação de um catalisador com alta atividade na oxidação do CO em temperaturas próximas de 165 °C. A alta atividade, segundo os autores, resultou em melhor redutibilidade da superfície do catalisador pelo CO, o que foi alcançada pela incorporação do Ru na rede de céria. Além disso, para obter altas taxas de reação, notaram a necessidade de excesso O_2 na mistura gasosa de alimentação para reabastecer as vacâncias de oxigênio e regenerar o catalisador, que operou através do mecanismo Mars-van Krevelen.

A partir dos resultados combinados de DRX, TEM e em particular as curvas de TPR-H₂, foi possível conferir que uma forte interação foi estabelecida entre as espécies de rutênio e o suporte céria, que se intensificou com o aumento da concentração deste elemento na composição dos catalisadores de Pt/CeO₂. Esta forte interação possivelmente levou à criação de espécies de Ru^{+ δ} (parcialmente reduzidas), provocando um decréscimo na quantidade de sítios de Ru⁰, mais ativo á reação de PROX-CO quando comparado às espécies de Ru^{+ δ} oxidadas, para a possível adsorção e dissociação das moléculas O₂, conforme também citado na literatura (ALAYOGLU et al., 2008; KIM et al., 2009 e 2010; FIORENZA et al., 2018).

O aumento no teor de Ru na composição dos catalisadores de Pt-Ru/CeO₂ não promoveu um enfraquecimento na força de adsorção da ligação Pt-CO, pelo contrário, dificultou a possível dessorção do CO em baixas temperaturas.

Como consequência das baixíssimas conversões de CO, não foi possível correlacionar diretamente o teor de rutênio nos catalisadores e discutir com maior profundidade os comportamentos catalíticos observados. Contudo, o perfil de conversão de O₂ reproduzido na Figura 46(b), juntamente com os resultados de TPR-H₂, apontam para suposição de que a formação das espécies de Ru-O-Ce poderiam apresentar maior afinidade para adsorção de hidrogênio em temperaturas mais baixas. Assim, a maior parte do oxigênio da corrente de alimentação do reator seria utilizada para oxidar o hidrogênio e formar água, suscitando numa maior taxa de reação de oxidação do hidrogênio em relação a oxidação do CO.

A partir desta análise, foi possível notar que o catalisador Pt0.5-Ru0.5/CeO₂, com maior teor de Ru, parece apresentar maior atividade na conversão de O₂ do que na conversão de CO. Já o catalisador Pt0.9-Ru0.1/CeO₂, com maior teor de Pt, foi o material que apresentou ligeiramente um melhor desempenho na reação de PROX-CO, retratando a maior afinidade da platina na adsorção de CO, visto que nesse catalisador, possivelmente, há um maior número de sítios de Pt disponível para reagir.

O catalisador Pt0.75-Ru0.25/CeO₂ apresentou um desempenho catalítico intermediário em temos de conversão e seletividade. Diante deste comportamento, este material foi submetido à redução *in situ* com hidrogênio, na temperatura de 300 °C (nas condições descritas no subitem 8.2.3), buscando um aumento de atividade catalítica pela formação de espécies metálicas de Pt e Ru ativas na reação de PROX-CO. Esses catalisadores também foram submetidos ao teste de estabilidade catalítica.

A Figura 47 exibe os resultados dos ensaios catalíticos na reação de PROX-CO para o catalisador Pt0.75-Ru0.25/CeO₂ reduzido *in situ* em comparação com aquele que não sofreu tratamento de redução com hidrogênio. Os resultados mostram que o processo de redução do catalisador não melhorou expressivamente o desempenho catalítico, porém, notou-se um ligeiro aumento na conversão de CO na temperatura de 20 °C, obtendo-se uma conversão de 20 %, enquanto o catalisador sem redução mostrou-se praticamente inativo nesta temperatura. Com a elevação da temperatura para 50 °C, houve um leve incremento na conversão de CO, de 30 % contra 7 % no caso do catalisador sem redução. O aumento progressivo de temperatura, notou-se novamente um decréscimo na conversão de CO, em virtude da reação de oxidação do hidrogênio, visto que a conversão de O_2 alcançou o patamar de 100 % na temperatura de 50 °C, no caso do catalisador reduzido.

Figura 47 – Atividade dos catalisadores Pt0.75-Ru0.25/CeO₂ sem e com tratamento de redução com hidrogênio, aplicados na reação de PROX-CO: (a) conversão de CO (X_{CO}), (b) conversão de O₂ (X_{O2}) e (c) seletividade em CO₂ (S_{CO2})



Fonte: Autoria própria

Estes achados parecem controversos com relação à formação de Ru⁰ como fase ativa na reação de PROX-CO, considerando que a temperatura de 300 °C, empregada para redução do catalisador, foi suficiente para promover a redução das espécies de Ru^{+ δ} para Ru⁰, conforme demonstrado nos perfis de TPR-H₂ e citações da literatura, já discutidas anteriormente. Não obstante, devido à presença de oxigênio na corrente de PROX, é possível que essas espécies inativas sejam facilmente regeneradas, justificando a baixa conversão observada.

Os resultados de baixa atividade na reação de PROX-CO para o sistema catalítico Pt-Ru/CeO₂, notadamente a partir dos dados obtidos com o catalisador Pt0.75-Ru0.25/CeO₂ reduzido, corroborado com os dados de TPR-H₂, trazem também a hipótese de que as espécies de Ru-O-Ce formadas podem, em contanto com a corrente rica

em hidrogênio, como é o caso do processo de redução e do ensaio catalítico com a corrente de PROX, absorver excesso H₂, formando hidretos de Ce, como também observado nos estudos realizados por MA e colaboradores (2017). No entanto, no presente trabalho, a formação destas espécies favoreceu a reação de oxidação do H₂ para formação de água. Tal hipótese é bastante plausível, tendo em vista que a seletividade em CO₂ na temperatura de 50 °C foi menor para o catalisador reduzido.

Estas hipóteses são reforçadas pelos resultados retratados na Figura 48 para estabilidade catalítica, que foram medidas nas temperaturas de 50 °C e 75 °C, respectivamente, para o catalisador Pt0.75-Ru0.25/CeO₂ reduzido *in situ* e Pt0.75-Ru0.25/CeO₂ sem tratamento de redução.

Figura 48 – Estabilidade catalítica na reação de PROX-CO na temperatura de 50 °C para o catalisador Pt0.75-Ru0.25/CeO₂ reduzido *in situ* e na temperatura de 75 °C para o catalisador Pt0.75-Ru0.25/CeO₂ sem tratamento de redução: (a) Conversão de CO (X_{CO}), (b) Conversão de O₂(X_{O2}) e (c) Seletividade em CO₂ (S_{CO2})



Fonte: Autoria própria

Nesses experimentos, notou-se que o catalisador de Pt0.75-Ru0.25/CeO₂ demonstrou boa estabilidade nas condições empregadas nesse estudo, similar entre as amostras com e sem tratamento de redução *in situ*. As conversões de CO e O₂ permaneceram nos níveis apresentados durantes os ensaios de PROX-CO por um período de aproximadamente 30 horas, sem apresentar tendência à desativação, o que significa que a superfície estava coberta por CO, sem bloquear ou envenenar os sítios ativos disponíveis na superfície do catalisador para adsorção das moléculas de hidrogênio.

Por outro lado, a seletividade em CO_2 diminuiu, sendo esta redução mais pronunciada para o catalisador reduzido que no caso do sólido sem redução. Este comportamento reforça a hipótese de formação de uma espécie com maior afinidade para adsorção de H₂ do que para adsorção de CO.

Alguns argumentos poderiam ser colocados para explicar estes comportamentos, sendo eles:

(1) CO fortemente adsorvido nos sítios de Ru, a formação de ligações múltiplas com os átomos de rutênio da superfície ou nos sítios de Pt-Ru poderiam ser as causas para a baixa conversão do CO. Por outro lado, seria esperado que o aumento da temperatura de reação favorecesse a dessorção do CO/CO₂. Entretanto, para a reação de oxidação do CO ocorrer, seria necessário a adsorção dissociativa do O_2 nos sítios de Pt, o que é pouco provável, dada as condições de testes empregadas nesse trabalho. De outro ponto de vista, se o oxigênio fosse fornecido pela céria para oxidação do CO adsorvido nos sítios de Pt ou Pt-Ru, ainda assim, seria observado um aumento na conversão de CO devido a promoção da reação de PROX-CO via mecanismo de Mars-van Krevelen;

(2) A maior conversão de O_2 nas duas temperaturas de 50 °C e 75 °C para todos os catalisadores, destacando-se o catalisador Pt0.5-Ru0.5/CeO₂ que apresentou um perfil de maior interação entre as espécies de Ru e céria, demonstra as características do Ru de metal mais oxofílico (baixa cobertura de CO), o que leva a supor que a adsorção do H₂ compete com o CO pelos sítios de Pt. No caso contrário, a maior conversão de O₂ poderia ser explicada pela ocorrência de uma maior taxa de adsorção do hidrogênio nos sítios de Ru-O-Ce (formando hidretos), sendo então oxidado pelo oxigênio da corrente de alimentação. Nesse caso, haveria uma maior dificuldade da céria transferir oxigênio para a Pt, de acordo com o mecanismo de Mars-van Krevelen, e portanto, a Pt teria pouca influência na reação, uma vez que sua superfície estaria envenenada por CO;

(3) A formação da liga Ru-Ce, inativa à reação de PROX-CO nas condições empregadas, poderia explicar tal comportamento, no entanto, a formação da liga Ce/Ru não ocorre em temperaturas abaixo de 1200 °C (WALKER et al., 1991);

(4) A baixa atividade catalítica observada no sistema Pt-Ru/CeO₂ poderia ser atribuída às espécies de Ru^{δ +} interagindo fortemente com o suporte CeO₂, levando a uma diminuição da densidade de elétrons do metal de transição o que, consequentemente, resultaria em menor desempenho na reação de PROX-CO. Adicionalmente, a exposição ao O₂ e CO resulta na formação de Ru em uma forma oxidada amorfa e, portanto, inativa (WALKER e LAMBERT, 1991, MOHAMED et al., 2018).

Diante do exposto, os resultados obtidos nesse estudo apontam que a adição do rutênio aos catalisadores de Pt/CeO₂ desfavorece a reação de PROX-CO em temperaturas baixas, dentre os sistemas estudados, apesar de alguns trabalhos na literatura relatarem uma melhora no desempenho.

8.4 Conclusões Parciais

Os resultados obtidos demostraram que o método de redução por álcool foi eficiente para produzir nanopartículas metálicas de platina finamente distribuídas sobre o suporte, na presença de espécies de rutênio, sem a necessidade da adição de agente estabilizante.

A caracterização através das técnicas de DRX e TEM mostraram que as nanopartículas de Pt encontram-se com diâmetros menores que 2 nm e bem distribuídas sobre o suporte céria, para todos os catalisadores Pt-Ru/CeO₂.

As análises de TPR-H₂ indicaram a formação de espécies oxidadas de Ru^{$+\delta$} com forte interação com o suporte céria, sendo esse comportamento intensificado com o aumento da concentração de rutênio na composição do catalisador.

Os ensaios catalíticos demostraram baixa atividade dos catalisadores Pt-Ru/CeO₂ na reação de PROX-CO em todo o intervalo de temperatura estudada, sendo a reação indesejada de oxidação de H₂ dominante nas condições experimentais empregadas.

A presença do Ru na composição dos catalisadores de Pt/CeO₂ desfavoreceu a reação de PROX-CO em temperaturas baixas, dentre os sistemas estudados. Este comportamento pôde ser associado à formação de espécies de $Ru^{+\delta}/CeO_2$ estáveis e inativas à reação desejada, mesmo após tratamento de redução *in situ*.

9. COMPARAÇÃO DOS SISTEMAS CATALÍTICOS PROPOSTOS

A Figura 49 exibe um compilado dos melhores resultados de conversão de CO e seletividade em CO₂ na reação de PROX-CO na faixa de temperatura proposta nesse trabalho, para os catalisadores estudados, Pt1/CeO₂, Pt0.9-Fe0.1/CeO₂, Pt0.9-Sn0.1/CeO₂ e Pt0.9-Ru0.1/CeO₂, enquanto a Figura 50 retrata o perfil da conversão de CO nas temperaturas de 20 °C e 50 °C para esses catalisadores em comparação aos seus correspondentes, na composição Pt0.5-M0.5/CeO₂, onde M = Fe ou Sn ou Ru.

Figura 49 – Conversão de CO (X_{CO}-gráfico de barras) e Seletividade em CO₂ (S_{CO2}-gráfico de bolas) sob condições de PROX-CO em $\lambda = 1$, para os catalisadores Pt0.9-Sn0.1/CeO₂, Pt0.9-Fe0.1/CeO₂ e Pt0.9-Ru0.1/CeO₂ em comparação ao catalisador monometálico Pt1/CeO₂



Fonte: Autoria própria



Figura 50 – Influência dos promotores na conversão de CO nas temperaturas de 20 °C e 50 °C para a reação de PROX-CO em $\lambda = 1$

Fonte: Autoria própria

Os resultados de desempenho catalítico exibidos na Figura 49 atestam as conclusões formuladas anteriormente, de que os catalisadores de Pt apresentam menor atividade catalítica em baixas temperaturas e isso se deve a forte adsorção do CO sobre os sítios de platina, resultando em menor disponibilidade de sítios ativos para a adsorção dissociativa das moléculas de oxigênio.

Os dados na Figura 50 também retratam que a adição de um segundo metal é uma abordagem conveniente para aumentar a atividade catalítica na reação de PROX-CO em temperaturas mais baixas, entre 20 °C e 50 °C. A escolha do segundo metal tem papel crucial, pois este deve funcionar tanto como um promotor eletrônico como um ativador de oxigênio.

Nesse contexto, dentre o ferro, o estanho e o rutênio escolhidos no presente trabalho como metais promotores, o ferro apresentou-se como o mais promissor, uma vez que os catalisadores de Pt-Fe/CeO₂ já apresentaram um máximo de conversão de CO na temperatura de 20 °C, ao passo que, assim como o catalisador monometálico Pt/CeO₂, a adição de estanho e rutênio não proporcionou um incremento expressivo na atividade catalítica na reação de PROX-CO nesta temperatura.

Por outro lado, o catalisador Pt-Fe/CeO₂ desativou com o tempo de operação na temperatura de 20 °C, devido a uma acentuada oxidação das espécies de ferro. As causas deste comportamento carecem de estudos futuros. Adicionalmente, os dados revelam o grande potencial da céria na atividade catalítica, visto que um máximo de conversão de CO foi alcançado para o catalisador de Pt/CeO₂ comparado aos catalisadores dos sistemas Pt-Fe/CeO₂, Pt-Sn/CeO₂ e Pt-Ru/CeO₂, quando a temperatura foi elevada para 50 °C. O efeito da céria nesse caso foi atribuído ao seu papel redox em fornecer sítios de adsorção para dissociação das moléculas de oxigênio na interface Pt/CeO₂.

10 CONCLUSÕES

Os resultados obtidos através da caracterização dos catalisadores demostraram que o método de redução por álcool, empregado para a preparação dos catalisadores numa única etapa de síntese, sem adição de agentes estabilizantes, foi capaz de reduzir os íons Pt(IV) para Pt(0) e foi eficiente para produzir nanopartículas de platina menores que 2 nm.

O método de redução por álcool mostrou-se eficiente para depositar sobre o suporte, nanopartículas de Pt juntamente com um segundo metal.

A análise química elementar dos catalisadores Pt/CeO₂, Pt-Fe/CeO₂, Pt-Sn/CeO₂ e Pt-Ru/CeO₂, realizada por EDX, mostrou que as concentração dos elementos Pt, Fe, Sn, Ru e Ce foram próximas aos valores nominais, para todos os sólidos preparados nesse estudo, não sendo observada lixiviação desses metais na etapa de lavagem dos precursores, realizada durante o procedimento de síntese dos catalisadores.

A análise de teor de carbono indicou que o processo de lavagem dos catalisadores também foi eficiente para remoção do excesso do solvente etileno glicol, empregado como agente redutor, bem como de seus resíduos de decomposição.

As medidas de difração de raios X para os catalisadores Pt/CeO₂, Pt-Fe/CeO₂, Pt-Sn/CeO₂ e Pt-Ru/CeO₂ exibiram apenas as linhas de difração características da estrutura cristalina cúbica da céria, com os planos cristalinos nas posições 2θ bem definidos para a fase fluorita. Não foram observadas fases cristalinas para espécies de Pt, Fe, Sn ou Ru, indicando que o tamanho dos cristalitos destas espécies são muito pequenos para serem detectados por DRX.

As análises de TEM indicaram que as nanopartículas de Pt encontram-se bem distribuídas sobre o suporte céria, com diâmetros menores que 2 nm para todos os catalisadores preparados nesse estudo.

A presença o segundo metal não afetou a morfologia dos catalisadores de Pt/CeO₂, uma vez que as partículas de Pt apresentaram-se esféricas e finamente dispersas sobre o suporte céria.

Particularmente para o ferro, as análises de TEM revelaram que a presença deste elemento apresentou uma maior contribuição na estabilização das nanopartículas de Pt, retardando o crescimento de seus cristalitos e estabilizando a dispersão.

O estudo da formação das fases ativas dos catalisadores, conduzido através da técnica de TPR-H₂, revelou que os catalisadores Pt/CeO₂, Pt-Fe/CeO₂, Pt-Sn/CeO₂ e Pt-Ru/CeO₂ apresentam pelo menos dois picos de redução da céria, um primeiro em mais baixas temperaturas (> 500 °C), atribuídos à redução de espécies CeO_x da superfície da céria e o segundo, em temperaturas acima de 770 °C, referente à redução do óxido de cério mássico.

Para os catalisadores monometálicos de Pt/CeO₂, a presença da Pt causou um deslocamento no pico de redução das espécies CeO_x, indicando a existência de interações metal-suporte.

Para os catalisadores Pt-Fe/CeO₂, os perfis de TPR-H₂ indicaram um deslocamento do pico de redução do oxigênio de superfície da céria para temperaturas mais baixas, porém nas mesmas proporções que aquelas observadas para os catalisadores monometálicos, confirmando a existência a forte interação metal-suporte, com preferencia na formação da ligação Pt-Ce e Pt-O-Ce e que a presença do ferro nos catalisadores de Pt/CeO₂ não alterou o comportamento redox na superfície do suporte.

Para os catalisadores de $Pt-Sn/CeO_2$, as medidas de $TPR-H_2$ indicaram a formação de espécies de $Pt-SnO_x$. No entanto, a presença de Sn inibe a redução das espécies de oxigênio da superfície da céria, assumindo-se ser devido ao espalhamento do Sn sobre a superfície do suporte, levando a um bloqueio de parte do oxigênio redutível da superfície da céria.

Os perfis de TPR-H₂ para os catalisadores de Pt-Ru/CeO₂ mostraram a formação de rutênio como espécies reduzidas (Ru⁰) e parcialmente reduzidas (Ru^{$+\delta$}), interagindo fortemente com a superfície da céria para formar as ligações Ru-O-Ce, sendo esse comportamento intensificado com o aumento da concentração de rutênio na composição do catalisador.

Os catalisadores monometálicos de Pt/CeO_2 apresentaram alta atividade e estabilidade catalítica na reação de PROX-CO, operando em condições de mais baixa temperatura (50 °C) que as comumente reportadas na literatura.

A adição de espécies de ferro apresentou um efeito positivo na atividade catalítica, favorecendo a conversão de CO já na temperatura de 20 °C.

Para os catalisadores $Pt-Sn/CeO_2$, a temperatura de 50 °C foi ideal para operação destes catalisadores na reação de PROX-CO.

A presença de rutênio levou a um decréscimo expressivo na atividade dos catalisadores de Pt/CeO_2 destinados à reação de PROX-CO em todo o intervalo de temperatura estudada, sendo a reação indesejada de oxidação de H_2 dominante nas condições experimentais empregadas.

Para a realização de trabalhos futuros, recomenda-se o emprego do método de redução por álcool para preparação de catalisadores de Pt-Fe/CeO₂, com foco na formação de pequenos aglomerados de espécies estáveis de FeO, distribuídas entre as partículas de Pt. Nesse caso, aconselha-se o ajuste do pH de síntese, através da adição de bases, tais como, NaOH e KOH.

Sugere-se ainda a realização de um estudo mais detalhado dos fenômenos de desativação a 20 °C dos catalisadores de Pt-Fe/CeO₂, empregando a técnica de XPS para análise dos catalisadores virgens e exaustos, para identificação das fases ativas na superfície catalítica e entendimento de como estas espécies desativam na temperatura de 20 °C e se regeneram com elevação da temperatura para 50 °C, nas condições da reação de PROX-CO.

Por fim, parece igualmente interessante o desenvolvimento de estudos sobre a aplicação do catalisador de Ru/CeO₂ na reação de síntese de amônia²⁰, tendo em vista a alta afinidade apresentado por estes catalisadores na adsorção de hidrogênio.

¹⁹³

²⁰ Síntese de Haber-Bosch, $0.5N_{2(g)} + 1.5H_{2(g)} \leftrightarrow NH_{3(g)} \Delta H_{298K} = -46.2 \text{ kJ/mol}$ (APPL, 2006)

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALAYOGLU, S. et al. Ru–Pt core–shell nanoparticles for preferential oxidation of carbon monoxide in hydrogen. *Nature Materials*, v. 7, n. 4, p. 333-338, 2008.

ALLANE, K.; CAO, S. Zero-energy hydrogen economy (ZEH₂E) for buildings and communities including personal mobility. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 71, 2017. 697 - 711.

ANTONIASSI, R. M. et al. Synthesis of Pt+SnO₂/C electrocatalysts containing Pt nanoparticles with preferential (100) orientation for direct ethanol fuel cell. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 218, p. 91-100, 2017.

ANTONIASSI, R. M. et al. The effect of acetaldehyde and acetic acid on the direct ethanol fuel cell performance using PtSnO₂/C electrocatalysts. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 38, n. 27, p. 12069-12077, 2013.

APPL, M. Ammonia. In *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2006. 155 p. Disponível em: <<u>https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/14356007.a02_143.pub2</u>>. Acesso em: 01 jun. 2020. doiAPPL, M. (2006). *Ammonia.* Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim. doi:10.1002/14356007.a02_143.pub2

ARAGÃO, I. B.; BUENO. J.M. C.; ZANCHET, D. Platinum clusters deposited on maghemite applied to preferential oxidation of CO under hydrogen rich conditions (PROX-CO). *Applied Catalysis A, General*, v. 568, p. 86-94, 2018a.

ARAGÃO, I. B. *Carbonyl organometallic precursors for the synthesis of supported catalysts: in situ studies and hydrogen production*. Campinas, Universidade Estadual de Campinas, 2018a. 124 p. Tese (Doutorado).

ARGYLE, M. D.; BARTHOLOMEW, C. H. Heterogeneous catalyst deactivation and regeneration: a review. *Catalysts*, v. 5, n. 1, p. 145-269, 2015.

ARRAHLI, A.; KHERBECHE, A.; BIANCHI, D. Surface reconstruction of Pt–Sn nanoparticles supported on Al_2O_3 in the presence of carbon monoxide. *Research on Chemical Intermediates*, v. 45, n. 3, p. 1421-1436, 2019.

AXET, M. R.; PHILIPPOT, K. Catalysis with Colloidal Ruthenium Nanoparticles. *Chemical Reviews*, v. 120, n. 2, p. 1085-1145, 2020.

AYASTUY, J. L. et al. Effect of the process variables on Pt/CeO₂ catalyst behaviour for the PROX reaction. *International Journal Hydrogen Energy*, v. 31, p. 2231-2242, 2006.

AYASTUY, J. L.; GONZÁLEZ-MARCOS, M. P.; GUTIÉRREZ-ORTIZ, M. A. Promotion effect of Sn in alumina-supported Pt catalysts for CO-PROX. *Catalysis Communications*, v. 12, n. 10, p. 895-900, 2011.

AYERS, K. et al. Perspectives on low-temperature electrolysis and potential for renewable hydrogen at scale. *Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering*, v. 10, p. 219-239, 2019.

AYOUB, J. M. S. et al. Preparation of PtSnSb/C by an alcohol reduction process for direct ethanol fuel cell (DEFC). *Ionics*, v. 17, n. 6, p. 559-564, 2011.

BALTACIOĞLU, F. S. et al. Low Temperature CO Oxidation Kinetics over Activated Carbon Supported Pt-SnO_x Catalysts. *Turkish Journal of Chemistry*, v. 31, n. 5, p. 455-464, 2007.

BARTHOLOMEW, Calvin H. Mechanisms of catalyst deactivation. *Applied Catalysis A: General*, v. 212, n. 1-2, p. 17-60, 2001.

BAZ, A.; HOLEWINSKI, A. Understanding the interplay of bifunctional and electronic effects: Microkinetic modeling of the CO electro-oxidation reaction. *Journal of Catalysis*, v. 384, p. 1-13, 2020.

BECK, Arik et al. Understanding the preferential oxidation of carbon monoxide (PrOx) using size-controlled Au nanocrystal catalyst. *AIChE Journal*, v. 64, n. 8, p. 3159-3167, 2018.

BERNAL, J. D.; DASGUPTA, D. R.; MACKAY, A. L. The oxides and hydroxides of iron and their structural inter-relationships. *Clay Miner. Bull*, v. 4, n. 21, p. 15, 1959.

BION, N. et al. Preferential oxidation of carbon monoxide in the presence of hydrogen (PROX) over noble metals and transition metal oxides: advantages and drawbacks. *Topics in Catalysis*, v. 51, n. 1-4, p. 76, 2008.

BOKHOVEN, J. A. van; PAUN, C.; SINGH, J. Structure of platinum catalysts under CO, hydrogen, and oxygen; anomalous behavior of Pt on cria after cyanide leaching. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 118, n. 25, p. 13432-13443, 2014.

BOND, G. C.; RAJARAM, R. R.; BURCH, R. Thermal analysis of catalyst precursors. Part 1. Temperature-programmed evolution of hydrogen chloride during the reduction of supported ruthenium trichloride. *Applied Catalysis*, v. 27, n. 2, p. 379-391, 1986.

BROWN, M. et al. Purifying hydrogen by selective oxidation of carbon monoxide. *Industrial & Engineering Chemistry*, v. 52, n. 10, p. 841-844, 1960.

BUENO, R. T. et al. Semicondutores heteroestruturados: uma abordagem sobre os principais desafios para a obtenção e aplicação em processos fotoquímicos ambientais e energéticos. *Química Nova*, v. 42, n. 6, p. 661-675, 2019.

CAGLAYAN, B. S.; SOYKAL, İ. I.; AKSOYLU, A. E. Preferential oxidation of CO over Pt–Sn/AC catalyst: Adsorption, performance and DRIFTS studies. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 106, n. 3-4, p. 540-549, 2011.

CAO, L. et al. Atomically dispersed iron hydroxide anchored on Pt for preferential oxidation of CO in H₂. *Nature*, v. 565, p. 631–635, 2019.

CARVALHO, D. R.; ARAGÃO, I. B.; ZANCHET, D. Pt-CeO₂ Catalysts Synthesized by Glucose Assisted Hydrothermal Method: Impact of Calcination Parameters on the Structural Properties and Catalytic Performance in PROX-CO. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, v. 18, n. 5, p. 3405-3412, 2018.

CGEE. Hidrogênio energético no Brasil: subsídios para políticas de competitividade, 2010-2025; Tecnologias críticas e sensíveis em setores prioritários. *Centro de Gestão e Estudos Estratégicos (CGEE)*, n. 7, 2010. Disponível em: <<u>https://www.cgee.org.br/documents/10195/734063/Hidrogenio_energetico_completo_22</u> 102010_9561.pdf/367532ec-43ca-4b4f-8162-acf8e5ad25dc?version=1.3>. Acesso em: 16 nov. 2019.

CHEN, H. et al. Active phase of FeO_x/Pt catalysts in low-temperature CO oxidation and preferential oxidation of CO reaction. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 121, n. 19, p. 10398-10405, 2017.

CHEN, Y-P.; BASHIR, S.; LIU, J. L. L. Nanostructured Materials for Next-Generation Energy Storage and Conversion. Germany: Springer, 2017. 363 p.

CHEN, Z. et al. Synthesis and structural characterization of rutile SnO₂ nanocrystals. *Journal of Materials Research*, v. 18, n. 6, p. 1289-1292, 2003.

CHIN, S. Y.; ALEXEEV, O. S.; AMIRIDIS, M. D. Structure and reactivity of Pt-Ru/SiO₂ catalysts for the preferential oxidation of CO under excess H₂. *Journal of Catalysis*, v. 243, n. 2, p. 329-339, 2006.

CHOUDHARY, A. K.; PRAMANIK, H. Enhancement of ethanol electrooxidation in half cell and single direct ethanol fuel cell (DEFC) using post-treated polyol synthesized Pt-Ru nano electrocatalysts supported on HNO₃-functionalized acetylene black carbon. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 45, n. 1, p. 574-594, 2020.

CLARIANT. Actisorb GP 101: Adsorbent for H₂S removal in natural gas and carbon oxide streams. Clariant Corporation, Brasil. 2019. Disponível em: <<u>https://www.clariant.com/pt/Solutions/Products/2019/03/11/14/22/ActiSorb-GP-101</u>>. Acesso em: 21 jan. 2020.

CORNELL R. M., SCHWERTMANN U. *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses.* 2. Ed. Wiley VCH, 703 p. 2003.

CRISAFULLI, R. *Preparação de eletrocatalisadores PtSnCu/C e PtSn/C e ativação por processos de Dealloying para aplicação na oxidação eletroquímica do etanol*. São Paulo, Instituto de Pesquisas Energéticas Nucleares, 2013. 145 p. Tese (Doutorado).

CRISTIANO, D. M. et al. H_2S adsorption on nanostructured iron oxide at room temperature for biogas purification: Application of renewable energy. *Renewable Energy*, 2020.

CRUZ, F. E. da. *Produção de hidrogênio em refinarias de petróleo: avaliação exergética e custo de produção*. São Paulo, Universidade de São Paulo, 2010. 164 p. Dissertação (Mestrado).

CULLITY, B. D. *Elements of X-ray Diffraction*, Series in Metallurgy and Materials. 2. Ed. Addison-Wesley Publishing Company, 555 p. 1978.

DAGLE, R. A. et al. Syngas conditioning. In: *Fuel Cells: Technologies for Fuel Processing*. Elsevier, 2011. p. 361-408.

DAHL, P. I. et al. The use of tin oxide in fuel cells. In: *Tin Oxide Materials*. Elsevier, 2020. p. 379-410.

DAHLE, J. T.; ARAI, Y. Environmental geochemistry of cerium: applications and toxicology of cerium oxide nanoparticles. *International journal of environmental research and public health*, v. 12, n. 2, p. 1253-1278, 2015.

DAI, Q. et al. Catalysis oxidation of 1,2-dichloroethane and ethyl acetate over ceria nanocrystals with well-defined crystal planes. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 117, p. 360-368, 2012.

DAS, H. S.; TAN, C. W.; YATIM, A. H. M. Fuel cell hybrid electric vehicles: A review on power conditioning units and topologies. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 76, p. 268-291, 2017.

DAS, V. et al. Recent advances and challenges of fuel cell based power system architectures and control – A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 73, p. 10-18, 2017.

DASIREDDY, V. D. B. C.; VALAND, J.; LIKOZAR, B. PROX reaction of CO in H₂/H₂O/CO₂ Water–Gas Shift (WGS) feedstocks over Cu–Mn/Al₂O₃ and Cu–Ni/Al₂O₃ catalysts for fuel cell applications. *Renewable Energy*, v. 116, p. 75-87, 2018.

DAUD, W. R. W. et al. PEM fuel cell system control: A review. *Renewable Energy*, v. 113, p. 620-638, 2017.

DAWOOD, F.; ANDA, M.; SHAFIULLAH, G. M. Hydrogen production for energy: An overview. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 45, n. 7, p. 3847-3869, 2020.

DERROUICHE, S.; BIANCHI, D. Experiments and kinetic model regarding the induction period observed during the oxidation by O_2 of adsorbed CO species on Pt/Al₂O₃ catalysts. *Journal of Catalysis*, v. 230, n. 2, p. 359-374, 2005.

DIAS, R. R. *Estudo dos eletrocatalisadores PtSnRh/C* + *CeO*₂ *preparados pelo método da redução por álcool para oxidação eletroquímica do etanol*. São Paulo, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, 2013. 104 p. Tese (Doutorado).

DISLICH, H. Sol-gel: science, processes and products. *Journal of Non-crystalline Solids*, v. 80, n. 1-3, p. 115-121, 1986.

DOE. Hydrogen and Fuel Cell Technologies Office. *Department of Energy (DOE)*. Disponivel em: < <u>https://www.energy.gov/eere/fuelcells/hydrogen-and-fuel-cell-technologies-office</u>>. Acesso em: 23 Agosto 2019.

ELECTROCELL. Como funciona a célula a combustível? *Células a Combustível*. Disponivel em: <<u>www.electrocell.com.br/oqueeacc_pt.htm</u>>. Acesso em: 23 Agosto 2019.

EPE. *Estudos da demanda de energia 2050*. Empresa de Pesquisa Energética (EPE), Rio de Janeiro: Ministério de Minas e Energia - MME, 2014. 245 p.

ERCOLINO, G. et al. Performance evaluation and comparison of fuel processors integrated with PEM fuel cell based on steam or autothermal reforming and on CO preferential oxidation or selective methanation. *Applied Energy*, v. 143, p. 138-153, 2015.

ERDT, A.J.; et al. Control of crystallographic phases and surface characterization of intermetallic platinum tin nanoparticles. *CrystEngComm*, v. 21, n. 21, p. 3363-3373, 2019.

EROPAK, B. M.; AKSOYLU, E. A reliable power-law type kinetic expression for PROX over Pt-Sn/AC under fully realistic conditions. *Catalysis Communications*, v. 95, p. 67-71, 2017.

FARIAS, M. J. S. et al. Nonuniform synergistic effect of Sn and Ru in site-specific catalytic activity of Pt at bimetallic surfaces toward CO electro-oxidation. *ACS Catalysis*, v. 7, n. 5, p. 3434-3445, 2017.

FERREIRA, E. C. L. et al. Desenvolvimento de conjunto membrana-eletrodos para célula a combustível de metanol direto passiva. *Química Nova*, v. 33, n. 6, p. 1313-1319, 2010.

FIÉVET, F. et al. The polyol process: a unique method for easy access to metal nanoparticles with tailored sizes, shapes and compositions. *Chemical Society Reviews*, v. 47, n. 14, p. 5187-5233, 2018.

FILGUEIRAS, C. A. L. A nova química do estanho. *Química nova*, v. 21, n. 2, p. 176-192, 1998.

FIOCRUZ. Uso do rutênio (II) contra cânceres e doença de Chagas é publicado no Journal of Inorganic Biochemistry, 15 Fevereiro 2017. Disponível em: <<u>https://www.bahia.fiocruz.br/uso-do-rutenio-ii-contra-canceres-e-doenca-de-chagas-e-publicado-no-journal-of-inorganic-biochemistry/</u>>. Acesso em: 18 jun. 2020.

FIORENZA, R. et al. Ru–Pd bimetallic catalysts supported on CeO_2 -MnO_x oxides as efficient systems for H₂ purification through CO preferential Oxidation. *Catalysts*, v. 8, n. 5, p. 203, 2018.

FONSECA, J. D. S. L. *Preparação de catalisadores de ouro suportado em óxidos de alumínio e/ou cério para a reação de CO-PROX*. Salvador, Universidade Federal da Bahia, 2012. 223 p. Tese (Doutorado).

FONSECA, Juliana et al. Unexpected redox behaviour of large surface alumina containing highly dispersed ceria nanoclusters. *Nanoscale*, v. 11, n. 3, p. 1273-1285, 2019.

GAN, T. et al. Unveiling the kilogram-scale gold single-atom catalysts via ball milling for preferential oxidation of CO in excess hydrogen. *Chemical Engineering Journal*, v. 389, p. 124490, 2020.

GANGAL, N. D.; GUPTA, N. M.; IYER, R. M. Microcalorimetric study of the interaction of CO, O₂, and CO + O₂ with Pt/SnO₂ and SO₂ catalysts. *Journal of Catalysis*, v. 126, n. 1, p. 13-25, 1990.

GÄNZLER, A. et al. Tuning the Pt/CeO_2 interface by in situ variation of the Pt particle size. *ACS catalysis*, v. 8, n. 6, p. 4800-4811, 2018.

GAO, Y. et al. Morphology effect of CeO₂ support in the preparation, metal–support interaction, and catalytic performance of Pt/CeO₂ catalysts. *ChemCatChem*, v. 5, p. 3610-3620, 2013.

GATLA, S. et al. Room-temperature CO oxidation catalyst: low-temperature metal-support interaction between platinum nanoparticles and nanosized ceria. *ACS Catalysis*, v. 6, n. 9, p. 6151-6155, 2016.

GERALDES, A. N. et al. Palladium and palladium-tin supported on multi wall carbon nanotubes or carbon for alkaline direct ethanol fuel cell. *Journal of Power Sources*, v. 275, p. 189-199, 2015.

GIORGI, L. et al. H₂ and H₂/CO oxidation mechanism on Pt/C, Ru/C and Pt-Ru/C electrocatalysts. *Journal of Applied Electrochemistry*, v. 31, n. 3, p. 325-334, 2001.

GOMEZ-MONSIVAIS, A. C. et al. In situ surface-enhanced Raman spectroscopy study of the electrocatalytic effect of PtFe/C nanocatalyst on ethanol electro-oxidation in alkaline medium. *Energies*, v. 10, n. 3, p. 290, 2017.

GONÇALVES, L. A. *Um Estudo sobre a Transformada Rápida de Fourier e seu uso em Processamento de Imagens*. Porto Alegre, Universidade Federal do Rio Grande do Sul - Instituto de Matemática, 2004. 67 p. Dissertação (Mestrado). Disponível em: <<u>https://www.lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/6748/000446124.pdf?sequence=1</u>>. Acesso em: 21 mar. 2020.

GOSAVI, P. V.; BINIWALE, R.jesh B. Catalytic preferential oxidation of carbon monoxide over platinum supported on lanthanum ferrite–ceria catalysts for cleaning of hydrogen. *Journal of Power Sources*, v. 222, p. 1-9, 2013.

GÖTZ, M.; WENDT, H. Tecnologia de células a combustível. *Química Nova*, São Paulo, v. 23, n. 4, p. 538-546, 1999.

GUBÁN, D. et al. CO oxidation and oxygen reduction activity of bimetallic Sn–Pt electrocatalysts on carbon: effect of the microstructure and the exclusive formation of the Pt 3 Sn alloy. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, v. 121, n. 1, p. 43-67, 2017.

HAN, B. et al. Kinetic control of CeO₂ nanoparticles for catalytic CO oxidation. *Journal* of *Materials Research*, v. 34, n. 13, p. 2201-2208, 2019.

HARUTA, M. et al. *Mechanistic studies of co oxidation on highly dispersed gold catalysts for use in room-temperature air purification*. New Frontiers in Catalysis.

Bundapest: Proceedings of the 10th International Congress on Catalysis. 19-24 July. p. 2658-2660, 1993.

HUANG, S.; HARA, K.; FUKUOKA, A. Green catalysis for selective CO oxidation in hydrogen for fuel cell. *Energy & Environmental Science*, v. 2, p. 1060-1068, 2009.

HUANG, Y. et al. "Ir-in-ceria": A highly selective catalyst for preferential CO oxidation. *Journal of Catalysis*, 255, 2008. 144-152.

HYDROGEN CONCIL. The hydrogen concil - an introduction. *Hydrogen Concil*, 2019. Disponível em: <<u>https://hydrogencouncil.com/en/</u>>. Acesso em: 13 nov. 2019.

HYDROGEN EUROPE. Hydrogen Applications. *Hydrogen Europe*, 2019. Disponível em: <<u>https://hydrogeneurope.eu/hydrogen-applications</u>>. Acesso em: 16 nov. 2019.

HYUNDAI. Nexo, the World's only Fuel Cell SUV. *Hyundai*, 2019. Disponivel em: <<u>https://www.hyundaiusa.com/us/en/vehicles/nexo</u> >. Acesso em: 16 nov. 2019.

IANNIELLO, R. et al. CO adsorption and oxidation on Pt and Pt-Ru alloys: dependence on substrate composition. *Electrochimica Acta*, v. 39, n. 11-12, p. 1863-1869, 1994.

IEA. The future of hydrogen. *International Energy Agency* (IEA), 2019. Disponível em: <<u>https://www.iea.org/reports/the-future-of-hydrogen</u>>. Acesso em: 16 nov. 2019.

IGARASHI, H.; UCHIDA, H.; WATANABE, M.. Analyses of the preferential oxidation of carbon monoxide in hydrogen-rich gas over noble metal catalysts supported on mordenite. In: *Studies in Surface Science and Catalysis*. Elsevier, 2001. p. 953-958.

ILIEVA, L. et al. Preferential oxidation of CO in H_2 rich stream (PROX) over gold catalysts supported on doped ceria: Effect of preparation method and nature of dopant. *Catalysis Today*, v. 158, n. 1-2, p. 44-55, 2010.

IOROI, T. et al. Electrocatalysts for PEM fuel cells. *Advanced Energy Materials*, v. 9, n. 23, p. 1801284, 2019.

IPEN. Células a Combustível e Hidrogênio. *Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN)*, 2019. Disponivel em:

<<u>https://www.ipen.br/portal_por/portal/interna.php?secao_id=499</u>>. Acesso em: 23 set. 2019.

IPHE. An International Vision for Hydrogen and Fuel Cells. *International Partnership for Hydrogen and Fuel Cells in the Economy*, 2016. Disponivel em: <<u>https://www.iphe.net</u>/>. Acesso em: 23 set. 2019.

IVANOV, I. et al. Comparative study of ceria supported nano-sized platinum catalysts synthesized by extractive-pyrolytic method for low-temperature WGS reaction. *Catalysis Letters*, v. 143, n. 9, p. 942-949, 2013.

JACKSON, C.; CONRAD, O.; LEVECQUE, P. Systematic study of Pt-Ru/C catalysts prepared by chemical deposition for direct methanol fuel cells. *Electrocatalysis*, v. 8, n. 3, p. 224-234, 2017.

JARDIM, E. de O. et al. Preferential oxidation of CO in excess of H₂ on Pt/CeO₂.Nb₂O₅ catalysts. *Applied Catalysis A: General*, v. 492, p. 201-211, 2015.

JIANG, L. et al. Preparation and characterization of PtSn/C anode electrocatalysts for direct ethanol fuel cell. *Catalysis Today*, v. 93, p. 665-670, 2004.

JING, P. et al. Recent advances in synergistic effect promoted catalysts for preferential oxidation of carbon monoxide. *Catalysis Science & Technology*, v. 10, n. 4, p. 919-934, 2020.

JOHNSON, M. Advanced manufacturing research & development at the U.S. *Department* of *Energy*, *H2*@*Scale Workshop*, Golden, Colorado, 17 Nov. 2016. Disponível em:

<<u>https://www.energy.gov/sites/prod/files/2016/12/f34/fcto_h2atscale_workshop_johnson.p</u> <u>df</u>>. Acesso em: 16 nov. 2019.

JOZWIAK, W. K. et al. Reduction behavior of iron oxides in hydrogen and carbon monoxide atmospheres. *Applied Catalysis A: General*, v. 326, n. 1, p. 17-27, 2007.

KHAN, A.; SMIRNIOTIS, P. G. Relationship between temperature-programmed reduction profile and activity of modified ferrite-based catalysts for WGS reaction. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 280, n. 1-2, p. 43-51, 2008.

KIM, Y. H. et al. Preferential CO oxidation over supported noble metal catalysts. *Catalysis Today*, v. 146, n. 1-2, p. 253-259, 2009.

KIM, Y. H.; PARK, E. D. The effect of the crystalline phase of alumina on the selective CO oxidation in a hydrogen-rich stream over Ru/Al₂O₃. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 96, p. 41-50, 2010.

KONISHCHEVA, M. V. et al. The influence of CO, CO_2 and H_2O on selective CO methanation over Ni(Cl)/CeO₂ catalyst: On the way to formic acid derived CO-free hydrogen. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 44, n. 20, p. 9978-9986, 2019.

KOTOBUKI, M. et al. Reaction mechanism of preferential oxidation of carbon monoxide on Pt, Fe, and Pt–Fe/mordenite catalysts. *Journal of Catalysis*, v. 236, n. 2, p. 262-269, 2005.

KRILOVA, A. V.; NEFEDOVA, N. V.; PEEV, T. M. Poisoning and passivation of ammonia synthesis catalyst at various temperatures. In: *Studies in Surface Science and Catalysis*. Elsevier, 1987. p. 625-637.

KUGAI, J. et al. CeO₂-supported Pt–Cu alloy nanoparticles synthesized by radiolytic process for highly selective CO oxidation. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 37, n. 6, p. 4787-4797, 2012.

KULLGREN, J. et al. *Oxygen Vacancy Clustering at the Ceria (111) surface*. Uppsala, Suécia: Uppsala University, 2012. 60 p. Tese (Doutorado). Disponível em: <<u>https://www.diva-portal.org/smash/record.jsf?pid=diva2%3A491677&dswid=-4851</u>>. Acesso em: 30 dez. 2019.

LAMB, K. E.; DOLAN, M. D.; KENNEDY, D. F. Ammonia for hydrogen storage; A review of catalytic ammonia decomposition and hydrogen separation and purification. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 44, n. 7, p. 3580-3593, 2019.

LANZA, Roberto et al. Effect of crystalline phase and composition on the catalytic properties of PdSn bimetallic nanoparticles in the PROX reaction. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 118, n. 44, p. 25392-25402, 2014.

LAWRENCE, Neil J. et al. Defect engineering in cubic cerium oxide nanostructures for catalytic oxidation. *Nano Letters*, v. 11, n. 7, p. 2666-2671, 2011.

LECO. Carbon and sulfur determination Leco induction furnace instruments. *LECO Corporation*. St. Joseph, Michigan, 2007. Disponível em:

<<u>https://pdf4pro.com/cdn/carbon-and-sulfur-determination-leco-18f2b2.pdf</u>>.Acesso em: 30 mar. 2020.

LEE, W-D. et al. Preparation of Pt nanoparticles on carbon support using modified polyol reduction for low-temperature fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 37, n. 17, p. 12629-12638, 2012.

LI, B. et al. Enhanced performance of Ru nanoparticles confined in carbon nanotubes for CO preferential oxidation in a H2-rich stream. *Catalysis Today*, v. 164, n. 1, p. 74-79, 2011.

LI, S. et al. Hydrogen production: state of technology. In: *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*. IOP Publishing, p. 012011, 2020.

LI, X. et al. In situ/operando techniques for characterization of single-atom catalysts. *ACS Catalysis*, v. 9, n. 3, p. 2521-2531, 2019.

LIAN, X. et al. DFT studies on Pt3M (M= Pt, Ni, Mo, Ru, Pd, Rh) clusters for CO oxidation. *Computational Materials Science*, v. 96, p. 237-245, 2015.

LIMA, F. H. B.; GONZALEZ, E. R. Ethanol electro-oxidation on carbon-supported Pt-Ru, Pt-Rh and Pt-Ru-Rh nanoparticles. *Electrochimica Acta*, v. 53, n. 6, p. 2963-2971, 2008.

LIMA, G. M. de. Estanho: um metal estratégico ontem e hoje. *Química Nova*, v. 42, n. 10, p. 1189-1198, 2019.

LIN, H-Y; CHEN, Y-W; LI, C. The mechanism of reduction of iron oxide by hydrogen. *Thermochimica Acta*, v. 400, n. 1-2, p. 61-67, 2003.

LING, K.; GANGOLI, V. S.; BARRON, A. R. Synergic adsorption of H₂S using high surface area iron oxide–carbon composites at room temperature. *Energy & Fuels*, v. 33, n. 8, p. 7509-7521, 2019.

LIU, G.; WALSH, A. G.; ZHANG, P. Synergism of iron and platinum species for low-temperature CO oxidation: from two-dimensional surface to nanoparticle and single-atom catalysts. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, v. 11, n. 6, p. 2219-2229, 2020.

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.

LIU, Y. et al. Improvement of catalytic performance of preferential oxidation of CO in H₂.rich gases on three-dimensionally ordered macro-and meso-porous Pt-Au/CeO₂ catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 142, p. 615-625, 2013.

LNLS. Linha XAFS1. *Laboratório Nacional de Luz Sincrotron* (LNLS). Campinas, São Paulo, 2019. Disponível em: < <u>https://www.lnls.cnpem.br/facilities/xafs1/</u>>. Acesso em: 24 dez. 2019.

LOPEZ, A. et al. Ultrasmall Platinum Nanoparticles on Fe₃O₄: a low-temperature catalyst for the preferential oxidation reaction. *ChemCatChem Catalysis*, v. 8, p. 1479-1484, 2016.

LÓPEZ-CARTES, C. et al. Analysis and application of the theories that rationalize the crystalline structures of fluorite-related rare earth oxides. *Catalysis Today*, v. 180, n. 1, p. 161-166, 2012.

LOU, Y.; LIU, J. A highly active $Pt-Fe/\gamma-Al_2O_3$ catalyst for preferential oxidation of CO in excess of H_2 with a wide operation temperature window. *Chemical Communications*, v. 53, p. 9020-9023, 2017.

LUO, Y.; et al. Inverse CeO₂-Fe₂O₃ catalyst for superior low-temperature CO conversion efficiency. *Applied Surface Science*, v. 416, p. 911-917, 2017.

MA, Y.; et al. Facets matching of platinum and ferric oxide in highly efficient catalyst design for low-temperature CO oxidation. *ACS Applied Materials & Interfaces*, v. 10, n. 17, p. 15322-15327, 2018.

MA, Z. et al. New insights into the support morphology-dependent ammonia synthesis activity of Ru/CeO₂ catalysts. *Catalysis Science & Technology*, v. 7, n. 1, p. 191-199, 2017.

MACIEL, C. G. et al. Study of CuO/CeO₂ catalyst with for preferential CO oxidation reaction in hydrogen-rich feed (PROX-CO). *Applied Catalysis A: General*, v. 431-432, p. 25-32, 2012.

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 Letter*, v. 144, p. 2086-2090, 2014.

MANOHARAN, Y. et al. Hydrogen fuel cell vehicles: current status and future prospect. *Applied Sciences*, v. 9, n. 11, p. 2296, 2019.

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, n. 1, p. 59-66, 2004.

MARIÑO, Fernando; DESCORME, Claude; DUPREZ, Daniel. Noble metal catalysts for the preferential oxidation of carbon monoxide in the presence of hydrogen (PROX). *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 54, n. 1, p. 59-66, 2004.

MEHRABADI, B. A. T. et al. Ruthenium–platinum bimetallic catalysts with controlled surface compositions and enhanced performance for methanol oxidation. *Catalysis Today*, v. 334, p. 156-161, 2019.

MOHAMED, Z. et al. Comparative studies for CO oxidation and hydrogenation over supported Pt catalysts prepared by different synthesis methods. *Renewable Energy*, v. 148, p. 1041-1053, 2020.

MOHAMED, Z. et al. TiO₂ and ZrO₂ supported Ru catalysts for CO mitigation following the water-gas shift reaction. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 43, n. 49, p. 22291-22302, 2018.

MOLINER, R.; LÁZARO, M. J.; SUELVES, I. Analysis of the strategies for bridging the gap towards the Hydrogen Economy. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 41, p. 19500-19508, 2016.

MONTEIRO, A. W.; BUSO, S. J. *Caracterização de materiais por métodos físicos: técnicas experimentais e aplicações práticas*. São Paulo, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, 2015. 153 p. Notas de Aula, TNM4757-Técnicas de Microscopia Eletrônica Aplicada à Materiais.

MOSCU, A. et al. CO dissociation on Pt-Sn nanoparticles triggers Sn oxidation and alloy segregation. *Journal of Catalysis*, v. 359, p. 76-81, 2018.

MOSCU, A; SCHUURMAN, Y.; MEUNIER, F. C. Recent progresses on the use of supported bimetallic catalysts for the preferential oxidation of CO (PROX). *Catalysis*, v. 28, p. 237-267, 2016. Disponível em: <<u>https://books.google.com.br/books?hl=pt-BR&lr=&id=oHcoDwAAQBAJ&oi=fnd&pg=PA237&dq=Alina+Moscu+et+al+2016&ots=tRJ941sb1V&sig=gefDETlo8MucWIdY6nY2brbbIUY#v=onepage&q=Alina%20Moscu%20et%20al%202016&f=false>. Acesso em: 6 mar. 2020.</u>

MUSLIM, M. B.; SALEH, S.; SAMAD, N. A. F. A. Effects of purification on the hydrogen production in biomass gasification process. *Chemical Engineering*, v. 56, 2017.

NAGARAJA, B. M.; SHIN, C-H; JUNG, K-D. Selective and stable bimetallic PtSn/ θ -Al₂O₃ catalyst for dehydrogenation of n-butane to n-butenes. *Applied Catalysis A: General*, v. 467, p. 211-223, 2013.

NAVAS-CÁRDENAS, C. et al. Effect of $Pt-MO_x$ (M= Fe, Co) interaction on the preferential oxidation of CO over $Pt/MOx/TiO_2$ catalysts prepared by selective electrostatic adsorption. *Applied Catalysis A: General*, v. 576, p. 11-19, 2019.

NDOLOMINGO, M. J.; BINGWA, N.; MEIJBOOM, R. Review of supported metal nanoparticles: synthesis methodologies, advantages and application as catalysts. *Journal of Materials Science*, p. 1-47, 2020.

NETO, A. O. et al. 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, n. 1, p. 87-91, 2007.

NETO, A. O. et al. 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, n. 1, p. 87-91, 2007.

NETO, A. O. et al. The performance of Pt nanoparticles supported on Sb₂O₅.SnO₂, on carbon and on physical mixtures of Sb₂O₅. SnO₂ and carbon for ethanol electro-oxidation. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 35, n. 17, p. 9177-9181, 2010.

NEUMANN, S.; et al. Effects of particle size on strong metal–support interactions using colloidal "surfactant-free" Pt nanoparticles supported on Fe₃O₄. *ACS Catalysis*, v. 10, n. 7, p. 4136-4150, 2020.

NEWTON, M. A. Time resolved operando X-ray techniques in catalysis, a case study: CO oxidation by O_2 over Pt surfaces and alumina supported Pt catalysts. *Catalysts*, v. 7, n. 2, p. 58, 2017.

NEYESTANAKI, A. K.; et al. Deactivation of postcombustion catalysts, a review. *Fuel*, v. 83, n. 4-5, p. 395-408, 2004.

NGUYEN, T-S. et al. Trends in the CO oxidation and PROX performances of the platinum-group metals supported on ceria. *Catalysis Today*, v. 253, p. 106-114, 2015.

NIWA, M.; IGARASHI, J. Role of the solid acidity on the MoO₃ loaded on SnO₂ in the methanol oxidation into formaldehyde. *Catalysis Today*, v. 52, n. 1, p. 71-81, 1999.

NOVOCELL. O que é uma célula a combustível? *Novocell, Sistemas de Energia SA*. Disponivel em: <<u>http://www.novocell.ind.br/pt/tecnologia</u>>. Acesso em: 23 jan. 2019.

NUÑEZ, N. E. et al. CO selective oxidation using Co-promoted Pt/γ -Al₂O₃ catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 41, n. 42, p. 19005-19013, 2016.

O'CONNELL, M.; MORRIS, M. A. New ceria-based catalysts for pollution abatement. *Catalysis Today*, v. 59, n. 3-4, p. 387-393, 2000.

OH, Se H.; SINKEVITCH, R. M. Carbon monoxide removal from hydrogen-rich fuel cell feedstreams by selective catalytic oxidation. *Journal of Catalysis*, v. 142, n. 1, p. 254-262, 1993.

OLIVEIRA, A. C. R. D. et al. *O uso do hidrogênio como fonte energética*. XXXI ENCONTRO NACIONAL DE ENGENHARIA DE PRODUÇÃO. Belo Horizonte: Associação Brasileira de Engenharia de Produção (ABEPRO), p. 132011.

OLIVEIRA, L. C.A; FABRIS, J. D.; PEREIRA, M. C. Óxidos de ferro e suas aplicações em processos catalíticos: uma revisão. *Química Nova*, v. 36, n. 1, p. 123-130, 2013.

OZAWA, M. et al. Low content Pt-doped CeO_2 and core-shell type CeO_2/ZrO_2 model catalysts; microstructure, TPR and three way catalytic activities. *Catalysis Today*, v. 332, p. 251-258, 2019.

PAIER, J. PENSCHKE, C.; SAUER, J. Oxygen defects and surface chemistry of ceria: quantum chemical studies compared to experiment. *Chemical Reviews*, v. 113, n. 6, p. 3949-3985, 2013.

PAN, Y. et al. Computation-guided development of platinum alloy catalyst for carbon monoxide preferential oxidation. *ACS Catalysis*, v. 8, n. 7, p. 5777-5786, 2018.

PASTOR-PEREZ, L.; BUITRAGO-SIERRA, R.; SEPULVEDA-ESCRIBANO, A. CeO₂-promoted Ni/activated carbon catalysts for the water-gas shift (WGS) reaction. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 39, p. 17589-17599, 2014.

PASTOR-PÉREZ, L.; SEPÚLVEDA-ESCRIBANO, A. Low temperature glycerol steam reforming on bimetallic PtSn/C catalysts: On the effect of the Sn content. *Fuel*, v. 194, p. 222-228, 2017.

PATRÍCIO, R. A. et al. O Modelo do sistema energético de hidrogênio solar e o Estado do Ceará. *Revista Tecnologia*, Fortaleza, v. 35, n. 1 e 2, p. 7-35, 2014.

PAZ, D. S. et al. Identifying the adsorbed active intermediates on Pt surface and promotion of activity through the redox CeO₂ in preferential oxidation of CO in H₂. *Applied Catalysis A: General*, v. 548, p. 164-178, 2017.

PEI, Y. et al. Catalytic properties of intermetallic platinum-tin nanoparticles with non-stoichiometric compositions. *Journal of Catalysis*, v. 374, p. 136-142, 2019.

PENG, R. et al. Shape effect of Pt/CeO₂ catalysts on the catalytic oxidation of toluene. *Chemical Engineering Journal*, v. 306, p. 1234-1246, 2016.

PENG, R. et al. Size effect of Pt nanoparticles on the catalytic oxidation of toluene over Pt/CeO₂ catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 220, p. 462-470, 2018.

PEREÑÍGUEZ, R.; CABALLERO, A.; FERRI, D. Preferential oxidation of CO on a La-Co-Ru perovskite-type oxide catalyst. *Catalysis Communications*, v. 92, p. 75-79, 2017.

PEREZ-ALONSO, F. J. et al. Synergy of $Fe_xCe_{1-x}O_2$ mixed oxides for N₂O decomposition. *Journal of Catalysis*, v. 239, n. 2, p. 340-346, 2006.

PERKAS, N. et al. Platinum and ruthenium catalysts on mesoporous titanium and zirconium oxides for the catalytic wet air oxidation of model compounds. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 59, n. 1-2, p. 121-130, 2005.

PIRES, F. I. *Estudo e desenvolvimento de ctalisadores para células a combustível visando ao aumento de escala e avalição da distribuição de corrente*. São Carlos, Universidade de São Paulo, 2016. 133 p. Tese (Doutorado).

PITUSSI, I. et al. Tailored Pt coatings on metallic tin—an effective catalyst for fuel cells anodes. *Journal of The Electrochemical Society*, v. 167, n. 4, p. 044512, 2020.

POLSTER, C. S. et al. Selectivity loss of Pt/CeO₂ PROX catalysts at low CO concentrations: mechanism and active site study. *Journal of Catalysis*, v. 273, p. 50-58, 2010.

POURAN, S. R.; RAMAN, A. A. A.; DAUD, W. M. A. W.. Review on the application of modified iron oxides as heterogeneous catalysts in Fenton reactions. *Journal of Cleaner Production*, v. 64, p. 24-35, 2014.

POZDNYAKOVA, O. et al. Preferential CO oxidation in hydrogen (PROX) on ceria-supported catalysts, part I: Oxidation state and surface species on Pt/CeO_2 under reaction conditions. *Journal of Catalysis*, v. 237, p. 1-16, 2006a.

POZDNYAKOVA, O. et al. Preferential CO oxidation in hydrogen (PROX) on ceria-supported catalysts, part II: Oxidation states and surface species on Pd/CeO₂ under reaction conditions, suggested reaction mechanism. *Journal of Catalysis*, v. 237, p. 17-28, 2006b.

PRINS, R. Eley–Rideal, the other mechanism. *Topics in Catalysis*, v. 61, n. 9-11, p. 714-721, 2018.

PROFETI, L. P. R. Efeito da adição de lantânio em catalisadores de Ni/ZrO₂ aplicados na reação de reforma a vapor de etanol. *Química Nova*, v. 35, n. 3, p. 510-516, 2012.

QUEIROZ, C. M. S. et al. Active Pt/CeO₂ catalysts prepared by an alcohol-reduction process for low-temperature CO-PROX reaction. *Materials for Renewable and Sustainable Energy*, v. 8, n. 3, p. 17, 2019.

QUEIROZ, C. M. S. *Hidrogenólise do sorbitol com catalisadores de rutênio, influência das condições de reação e da preparação dos sólidos sobre a formação de glicóis*. Campinas, Universidade Estadual de Campinas, 2014. 148 p. Dissertação (Mestrado).

RABIS, A. et al. Impact of support physicochemical properties on the CO oxidation and the oxygen reduction reaction activity of Pt/SnO_2 electrocatalysts. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 122, n. 9, p. 4739-4746, 2018.

RAH, Il J. et al. Selective CO oxidation in the hydrogen stream over Ru/Al@Al₂O₃ catalysts. *Catalysis Today*, v. 352, p. 148-156, 2020.

RANGEL, M. C.; CARVALHO, M. F. A. Impacto dos catalisadores automotivos no controle da qualidade do ar. *Química Nova*, v. 26, n. 2, p. 265-277, 2003.

RANGEL, M. D. C.; FERREIRA, M. L. O.; FERREIRA, H. S. Desempenho de catalisadores de ouro suportado em MCM-41 e Al-MCM-41 na WGSR. *Catalisis*, Venezuela, v. 5, p. 1-8, 2016.

RICO-FRANCÉS, S. et al. Highly dispersed $Pt^{\delta+}$ on $Ti_xCe_{(1-x)}O_2$ as an active phase in preferential oxidation of CO. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 180, p. 169-178, 2016.

RICO-FRANCÉS, S.; SEPÚLVEDA-ESCRIBANO, A.; RAMOS-FERNADEZ, E. V. $Ti_xCe_{(1-x)}O_2$ as Pt support for the PROX reaction: Effect of the solvothermal synthesis. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 42, p. 29262-29273, 2017.

RO, I. et al. The role of Pt-Fe_xO_y interfacial sites for CO oxidation. *Journal of Catalysis*, v. 358, p. 19-26, 2018.

ROCHA, K. D. et al. Panorama nacional do ferro entre 2010 e 2014. *Revista Científica Multidisciplinar Núcleo do Conhecimento*. Ano 03, 9. Ed, v. 08, p. 55-62, 2018. Disponível em: <<u>https://www.nucleodoconhecimento.com.br/quimica/ferro</u>>. Acesso em: 8 mar. 2020.

ROMÁN-MARTÍNEZ, M. C. et al. Carbon-supported PtSn catalysts: characterization and catalytic properties. *Journal of the Japan Petroleum Institute*, v. 47, n. 3, p. 164-178, 2004.

ROSSO, I. et al. Development of A zeolites-supported noble-metal catalysts for CO preferential oxidation: H_2 gas purification for fuel cell. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 48, n. 3, p. 195-203, 2004.

ROUT, K. R.; GIL, M. V.; CHEN, De. Highly selective CO removal by sorption enhanced Boudouard reaction for hydrogen production. *Catalysis Science & Technology*, v. 9, n. 15, p. 4100-4107, 2019.

RSC. Ruthenium. Periodic Table, *Royal Society of Chemistry* (RSC), 2020. Disponível em: <<u>https://www.rsc.org/periodic-table/element/44/ruthenium</u>>. Acesso em: 18 jun. 2020.

RSC. Tin. Periodic Table, *Royal Society of Chemistry* (RSC), 2020. Disponível em: <<u>https://www.rsc.org/periodic-table/element/50/tin</u>>. Acesso em: 6 mar. 2020.

SAAVEDRA, J. 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.

SANTOS, F. M. S. M.; SANTOS, F. A. C. M. O combustível "Hidrogênio". *Millenium, Educação, Ciência e Tecnologia*, p. 252-270, 2005.

SANTOS, M. C. L. dos et al. Preparation of PtRu/C electrocatalysts by borohydride reduction for methanol oxidation in acidic and alkaline medium. *Int. J. Electrochem. Sci*, v. 12, n. 5, p. 3549-3560, 2017.

SAYLE, T. X. T.; PARKER, S. C.; CATLOW, C. R. A. The role of oxygen vacancies on ceria surfaces in the oxidation of carbon monoxide. *Surface Science*, v. 316, n. 3, p. 329-336, 1994.

SCAPIN, M. A. *Aplicação da difração e fluorescência de raios X (WDXRF): ensaios em argilominerais*. São Paulo, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, 2003. 80 p. Dissertação (Mestrado).

SCHRYER, D. R. et al. *The effects of pretreatment conditions on a Pt/SnO₂ catalyst for the oxidation of CO in CO₂ lasers*. NASA Reports, 1989. Disponível em: <<u>https://ntrs.nasa.gov/citations/19900016993</u>>. Acesso em: 9 jan. 2020.

SCHUBERT, M. M. et al. Bimetallic PtSn catalyst for selective CO oxidation in H₂-rich gases at low temperatures. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 3, p. 1123-1131, 2001.

SESHAN, K. et al. Preparation and characterisation of γ -Fe₂O₃ as tape recording material. *Bulletin of Materials Science*, v. 3, n. 2, p. 201-208, 1981.

SHAFER, W. D; JACOBS, G. Cobalt and Iron. *Catalysis*, v. 10, 2020. Disponível em: <<u>https://www.mdpi.com/2073-4344/10/1/36/htm</u>>. Acesso em: 7 mar. 2020.

SHARAF, Z.; ORHAN, M. F. An overview of fuel cell technology: Fundamentals and applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 32, p. 810-853, 2014.

SHI, W. et al. Gas-solid catalytic reactions over ruthenium-based catalysts. *Chinese Journal of Catalysis*, v. 37, n. 8, p. 1181-1192, 2016.

SILVA, A. L. M. *Estudo do efeito da adição de Au, Pd e Pt em catalisadores Cu/CeO*₂ *aplicados à reação de deslocamento gás-água a baixa temperatura*. São Carlos, Universidade Federal de São Carlos, 2008. 151 p. Tese (Doutorado).

SILVA, D. F. et al. Preparation of PtSnO₂/C electrocatalysts using electron beam irradiation. *Materials Science and Engineering: B*, v. 175, n. 3, p. 261-265, 2010.

SILVEIRA, L. Sustainable Hydrogen Production Process, Energy, Economic and Ecological Issues. Suíça: Springer, 2017. 194 p.

SINGHA, R. K. et al. Synthesis effects on activity and stability of Pt-CeO₂ catalysts for partial oxidation of methane. *Molecular Catalysis*, v. 432, p. 131 - 143, 2017.

SIT, Subsecretaria de Inspeção do Trabalho, Ministério da Economia.NormaRegulamentadoraNº 15(NR-15).Disponívelem:< https://sit.trabalho.gov.br/portal/index.php/ctpp-nrs/nr-15?view=default</td>>.Acesso em: 27 nov. 2020.

SMIECHOWICZ, I. et al. CO oxidation over Pt/SnO₂ catalysts. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, v. 124, n. 2, p. 633-649, 2018.

SNYTNIKOV, P. V. et al. Monometallic and bimetallic Pt-and Ru-based catalysts for selective oxidation of CO in excess hydrogen. *Chemistry for Sustainable Development*, p. 11, 297-301, 2003.

SONG, S.; et al. A facile way to improve Pt atom efficiency for CO oxidation at low temperature: modification by transition metal oxides. *ACS Catalysis*, v. 9, n. 7, p. 6177-6187, 2019.

SPINACÉ, E. V. et al. Enhanced electro-oxidation of ethanol using PtSn/CeO₂–C electrocatalyst prepared by an alcohol-reduction process. *Electrochemistry Communications*, v. 10, n. 9, p. 1315-1317, 2008.

SPINACÉ, E. V. et al. Métodos de preparação de nanopartículas metálicas suportadas em carbono de alta área superficial, como eletrocatalisadores em células a combustível com membrana trocadora de prótons. *Química Nova*, v. 27, n. 4, p. 648-654, 2004.

SPINACÉ, E. V.; LINARDI, M.; NETO, A. O. Co-catalytic effect of nickel in the electrooxidation of ethanol on binary Pt–Sn electrocatalysts. *Electrochemistry Communications*, v. 7, p. 265-369, 2005. SUVITH, V. S.; DEVU, V. S.; PHILIP, D. Facile synthesis of SnO₂/NiO nano-composites: Structural, magnetic and catalytic properties. *Ceramics International*, v. 46, n. 1, p. 786-794, 2020.

SWAIN, P. et al. Separation and recovery of ruthenium: a review. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, v. 298, n. 2, p. 781-796, 2013.

TABAKOVA, T. et al. CO-free hydrogen production over Au/CeO₂-Fe₂O₃ catalysts: Part 1. Impact of the support composition on the performance for the preferential CO oxidation reaction. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 101, n. 3-4, p. 256-265, 2011.

TABAKOVA, T. et al. Influence of the preparation method and dopants nature on the WGS activity of gold catalysts supported on doped by transition metals ceria. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 136-137, p. 70 - 80, 2013.

TESCHNER, D.; WOOTSCH, A.; PAÁL, Z. Preferential CO oxidation in hydrogen (PROX) on unsupported PtSn catalyst. *Applied Catalysis A: General*, v. 411, p. 31-34, 2012.

TESCHNER, D. et al. Partial pressure dependent in situ spectroscopic study on the preferential CO oxidation in hydrogen (PROX) over Pt/ceria catalysts. *Journal of Catalysis*, v. 249, n. 2, p. 318-327, 2007.

TESCHNER, D. et al. Surface and structural properties of Pt/CeO₂ catalyst under preferential CO oxidation in hydrogen (PROX). *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, v. 87, n. 2, p. 235-247, 2006.

TOLMACHEV, Y. V.; PETRII, O. A. Pt–Ru electrocatalysts for fuel cells: developments in the last decade. *Journal of Solid State Electrochemistry*, v. 21, n. 3, p. 613-639, 2017.

TOYOTA. Mirai Fuel Cell Electric Vehicle. *Toyota*, 2019. Disponivel em: <<u>https://ssl.toyota.com/mirai/fcv.html</u>>. Acesso em: 16 nov. 2019.

TROVARELLI, A. Catalytic properties of ceria and CeO₂-containing materials. *Catalysis Reviews*, v. 38, n. 4, p. 439-520, 1996.

UMBERTO, L. Overview on fuel cell. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 30, p. 164-169, 2014.

UYSAL, G. et al. Preferential CO oxidation over $Pt-SnO_2/Al_2O_3$ in hydrogen rich streams containing CO₂ and H₂O (CO removal from H₂ with PROX). *Catalysis Letters*, v. 111, n. 3-4, p. 1763-176, 2006.

VANDICHEL, M.; GRÖNBECK, H. CO Oxidation at SnO₂/Pt₃Sn (111) Interfaces. *Topics in Catalysis*, v. 61, n. 14, p. 1458-1464, 2018.

VANDICHEL, M.; MOSCU, A.; GRÖNBECK, H. Catalysis at the rim: a mechanism for low temperature CO oxidation over Pt₃Sn. *ACS Catalysis*, v. 7, n. 11, p. 7431-7441, 2017.

VECCHIETTI, J. et al. Understanding the role of oxygen vacancies in the water gas shift reaction on ceria-supported platinum catalysts. *ACS Catalysis*, v. 4, p. 2088-2096, 2014.

VOSKANYAN, A. A.; TSUI, C-K. J.; CHAN, K-Y. Durable ruthenium oxide/ceria catalyst with ultralarge mesopores for low-temperature CO oxidation. *Journal of Catalysis*, v. 382, p. 155-164, 2020.

WADA, K.; HOSOKAWA, S.; INOUE, M. Development of ceria-supported ruthenium catalysts effective for various synthetic reactions. *Catalysis Surveys from Asia*, v. 15, n. 1, p. 1-11, 2011.

WALKER, A. P.; LAMBERT, R. M. Properties of the ruthenium (0001)/cerium-hydrogen interface: a model system for transition-metal/rare-earth hydride catalysts. *The Journal of Physical Chemistry*, v. 96, n. 5, p. 2265-2271, 1992.

WALKER, B. et al. H2@Scale: strategic perspectives from DOE. *Energy H2@Scale Workshop*, Golden, Colorado, 17 Nov. 2016. Disponível em: <<u>https://www.energy.gov/sites/prod/files/2017/01/f34/fcto_h2atscale_workshop_walker_0.pdf</u>>. Acesso em: 16 nov. 2019.

WANG, C-T; LAI, D-L; CHEN, M-T. Surface and catalytic properties of doped tin oxide nanoparticles. *Applied Surface Science*, v. 257, n. 1, p. 127-131, 2010.

WANG, H. et al. The Preparation and Catalytic Properties of Nanoporous Pt/CeO₂ Composites with Nanorod Framework Structures. *Nanomaterials*, v. 9, n. 5, p. 683, 2019.

WANG, Ha. et al. Nature of active tin species and promoting effect of nickle in silica supported tin oxide for dehydrogenation of propane. *Applied Surface Science*, v. 407, p. 456-462, 2017.

WANG, S. et al. Morphology control of ceria nanocrystals for catalytic conversion of CO₂ with methanol. *Nanoscale*, v. 5, n. 12, p. 5582-5588, 2013.

WANG, Sh. et al. The role of ruthenium in CO₂ capture and catalytic conversion to fuel by dual function materials (DFM). *Catalysts*, v. 7, n. 3, p. 88, 2017.

WANG, T. et al. CO oxidation over $Pt/Cr_{1.3}Fe_{0.7}O_3$ catalysts: Enhanced activity on single Pt atom by H₂O promotion. *Journal of Catalysis*, v. 382, p. 192-203, 2020.

WANG, X. et al. Effect of acidity and ruthenium species on catalytic performance of ruthenium catalysts for acetylene hydrochlorination. *Catalysis Science & Technology*, v. 8, n. 23, p. 6143-6149, 2018.

WANG, Y. et al. Superior catalytic performance and CO tolerance of Ru@Pt/C-TiO₂ electrocatalyst toward methanol oxidation reaction. *Applied Surface Science*, v. 473, p. 943-950, 2019.

WEBB, P. A.; ORR, C. Analytical methods in fine particle technology. *Micromeritics Instrument Corporation*. 1. Ed. United States, 1997.

WOOTSCH, A.; DESCORME, C.; DUPREZ, D. Preferential oxidation of carbon monoxide in the presence of hydrogen (PROX) over ceria–zirconia and alumina-supported Pt catalysts. *Journal of Catalysis*, v. 225, p. 259-266, 2004.

XI, K. et al. Support interaction of Pt/CeO₂ and Pt/SiC catalysts prepared by nano platinum colloid deposition for CO oxidation. *Journal of Rare Earths*, v. 38, n. 4, p. 376-383, 2020.

XU, H. et al. Comparative studies of leached Pt-Fe and Pt-Co catalysts for CO oxidation reactions. *Chinese Journal of Catalysis*, v. 38, n. 7, p. 1261-1269, 2017.

XU, W. et al. In situ studies of CeO₂-supported Pt, Ru, and Pt–Ru alloy catalysts for the water–gas shift reaction: Active phases and reaction intermediates. *Journal of Catalysis*, v. 291, p. 117-126, 2012.

YAMAURA, H. et al. Investigation on reduction behaviors of SnO₂ and SnO₂-supported CuO sensor materials by temperature-programmed reduction method combined with resistance measurement. *Sens. Mater*, v. 28, p. 1203-1210, 2016.

YU, W.; POROSOFF, M. D.; CHEN, J. G. Review of Pt-Based Bimetallic Catalysis: From Model Surfaces to Supported Catalysts. *Chemical Reviews*, v. 112, n. 11, p. 5780-5817, 2012.

ZARZYCKI, J. Past and present of sol-gel science and technology. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, v. 8, p. 17-22, 1997.

ZENG, X. et al. Study on ceria-modified SnO₂ for CO and CH₄ oxidation. *Journal of Rare Earths*, v. 30, n. 10, p. 1013-1019, 2012.

ZHANG, H.; et al. Facile synthesis of carbon supported Pt-nanoparticles with Fe-rich surface: A highly active catalyst for preferential CO oxidation. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 40, n. 4, p. 1742-1751, 2015.

ZHANG, H.;et al. Construction of ultrafine and stable PtFe nano-alloy with ultra-low Pt loading for complete removal of CO in PROX at room temperature. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 180, p. 237 - 245, 2016.

ZHANG, L.; et al. Influence of the supports ZrO₂ on selective methanation of CO over the nickel supported catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 43, n. 19, p. 9287-9295, 2018.

ZHOU, P. et al. Synergetic interaction between neighboring platinum and ruthenium monomers boosts CO oxidation. *Chemical Science*, v. 10, n. 23, p. 5898-5905, 2019.

ZHOU, Y. *Nanostructured cerium oxide based catalysts: synthesis, physical properties, and catalytic performance*. Lincoln, Nebraska: University of Nebraska-Lincoln, 2015. 212 p. Tese (Doutorado). Disponível em: <<u>https://digitalcommons.unl.edu/chemistrydiss/61/</u>>. Acesso em: 30 dez. 2019.

ZONETTI, P. da C.; LANDERS, R.; COBO, A. J. G. Thermal treatment effects on the Ru/CeO₂ catalysts performance for partial hydrogenation of benzene. *Applied Surface Science*, v. 254, n. 21, p. 6849-6853, 2008.

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

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