



UNICAMP

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE QUÍMICA

Diego Rodrigues de Carvalho

**“CATALISADORES NANOESTRUTURADOS DE PLATINA EM CÉRIA
APLICADOS À REAÇÃO DE OXIDAÇÃO PREFERENCIAL DE
MONÓXIDO DE CARBONO (PROX-CO)”**

CAMPINAS

2018

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE QUÍMICA**

Diego Rodrigues de Carvalho

**“CATALISADORES NANOESTRUTURADOS DE PLATINA EM CÉRIA
APLICADOS À REAÇÃO DE OXIDAÇÃO PREFERENCIAL DE
MONÓXIDO DE CARBONO (PROX-CO)”**

Tese de Doutorado apresentada ao Instituto de
Química da Universidade Estadual de Campinas
como parte dos requisitos necessários para a
obtenção do título de Doutor em Ciências

Orientadora: Prof^a Dr^a Daniela Zanchet

**Este exemplar corresponde à versão final da tese defendida pelo aluno Diego
Rodrigues de Carvalho, e orientada pela Profa. Dra. Daniela Zanchet.**

CAMPINAS

2018

Agência(s) de fomento e nº(s) de processo(s): FAPESP, 2011/50727-9

Ficha catalográfica
Universidade Estadual de Campinas
Biblioteca do Instituto de Química
Camila Barleta Fullin - CRB 8462

C253c Carvalho, Diego Rodrigues de, 1988-
Catalisadores nanoestruturados de platina em céria aplicados à reação de oxidação preferencial de monóxido de carbono (PROX-CO) / Diego Rodrigues de Carvalho. – Campinas, SP : [s.n.], 2017.

Orientador: Daniela Zanchet.
Tese (doutorado) – Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química.

1. Catalisadores de platina. 2. Óxidos de cério. 3. Oxidação preferencial de CO. I. Zanchet, Daniela, 1972-. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em outro idioma: Nanostructured catalysts of platinum in ceria applied to the preferential oxidation of carbon monoxide reaction (PROX-CO)

Palavras-chave em inglês:

Platinum catalysts

Cerium oxide

Preferential CO oxidation

Área de concentração: Química Inorgânica

Titulação: Doutor em Ciências

Banca examinadora:

Daniela Zanchet [Orientador]

Fabio Bellot Noronha

Jose Maria Correa Bueno

Miguel Angel San Miguel Barrera

Italo Odone Mazali

Data de defesa: 08-11-2017

Programa de Pós-Graduação: Química

BANCA EXAMINADORA

Profa. Dra. Daniela Zanchet (Orientadora)

Prof. Dr. Fabio Bellot Noronha (Instituto Nacional de Tecnologia)

Prof. Dr. Jose Maria Correia Bueno (Universidade Federal de São Carlos)

Prof. Dr. Miguel Angel San Miguel Berrera (IQ/Unicamp)

Prof. Dr. Italo Odone Mazali (IQ/Unicamp)

A Ata da defesa com as respectivas assinaturas dos membros encontra-se no processo de vida acadêmica do aluno.

Este exemplar corresponde à versão final da tese defendida pelo aluno Diego Rodrigues de Carvalho, e orientada pela Profa. Dra. Daniela Zanchet.

*“A toda minha família, amigos, pessoas e situações
que me fazem viver com um sorriso no rosto”*

*“Não! Eu não sou do lugar dos esquecidos! Não sou da nação dos condenados!
Não sou do sertão dos ofendidos! Você sabe bem: conheço o meu lugar!”*

Belchior

AGRADECIMENTOS

À Professora Daniela Zanchet pela orientação e confiança, durante o desenvolvimento deste trabalho e pela oportunidade de crescimento profissional.

Ao Professor José Maria Bueno e a todos os integrantes do LabCat da Universidade Federal de São Carlos

Aos profissionais do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS)

Aos Professores que participaram da banca examinadora.

Aos profissionais da Unicamp, principalmente aos profissionais e professores do Instituto de Química.

À todos os integrantes do Grupo de Catálise e Nanomateriais (GCN): Felipe, Tathiana, Luelc, Isaias, Pricila, Daniel, Danielle, Arthur, Monique. Que além de ser colegas de trabalho, foram minha família por 4 anos.

Ao Rômulo, Gisela, Amanda, Lair, Ramon, Michel, Paula, Liliane, Rafael, Carlos Ramalho, Julio, Renato, Murilo e todos amigos do Instituto de Química da Unicamp.

À Marcele, Susana, Angélica, Ayumi, Pedro, Susana, Aline, Carol, David, Eduardo, Tiago, Gabriel, Eduardo (Pedregas), Isabelle, Ana Luisa, Fernanda e todos meus amigos de Barão Geraldo e Unicamp.

À Juliana Reis, Paulo Raviere, Rodolfo, Salesio, Gustavo, Maxmiller, Jardel, Pablo, Uiliam, Jessica, Rebeca, Ticiano, Vinicius Kabelo, Juliano e todos meus amigos de Irecê. Principalmente a Bianca por todo apoio e estímulo neste último ano.

A toda minha família pelos exemplos de vida e por tudo.

A todos que contribuíram de alguma forma para a realização deste trabalho.

Ao programa CAPES pela bolsa concedida.

Ao projeto FAPESP (2011/50727-9) pelo apoio financeiro.

RESUMO

Os catalisadores de platina em óxido de cério foram sintetizados através do método hidrotérmico assistido por glicose e estes catalisadores foram aplicados na reação de oxidação preferencial de monóxido de carbono (PROX-CO). Através deste método de síntese gerou uma amostra com o suporte puro (CeO_2) e duas amostras com platina, utilizado sal de platina e nanopartículas como precursores de platina (Pt@Ce , npPt@Ce). Para estudo de comparação foi sintetizada uma amostra por impregnação úmida do sal de platina (Pt-Ce). Os materiais produzidos foram caracterizados por diversas técnicas, no qual podemos destacar a microscopia por transmissão (TEM) que comprovou a estrutura esférica nanoestrutura do suporte de céria e a análise de XANES na borda L_3 do cério mostrou que a formação do CeO_2 ocorre durante a calcinação e não durante a síntese hidrotérmica. Os dados de fluorescência (XRF) comprovaram que o teor de platina estar próximo ao valor nominal (1 % m/m) em todas as amostras e somente a amostra Pt-Ce possui cloro residual. O estudo sobre a platina foi realizado utilizando redução a temperatura programada (TPR), XANES e EXAFS na borda da platina e adsorção/dessorção de CO acompanhada por infravermelho por refletância difusa (DRIFT); a partir dos resultados destas técnicas foi possível obtermos informações que nos levaram a um melhor conhecimento das propriedades estruturais e eletrônicas dos catalisadores produzidos, principalmente a importância a interface metal-suporte e a interferência do cloro residual nestas propriedades. Os materiais de platina em óxido de cério sem cloro residual foram ativos na reação de PROX-CO, tendo conversão de CO máxima entre 60-80% em temperaturas entre 80-120 °C; o catalisador que possui cloro residual apresentou uma conversão máxima de CO de 50 % a 140 °C. A partir dos estudos das variáveis operacionais como composição gasosa de entrada, fluxo total dos gases, massa de catalisador e temperatura, foi possível obter informações cinéticas, como a energia de ativação aparente e ordens de reação para o CO e O_2 na oxidação de CO em condições de PROX-CO. Estes dados foram importantes para entendermos o mecanismo da reação sobre catalisadores de metais nobres suportados em óxidos redutíveis, tendo como modelo os catalisadores de platina em óxido de cério.

Palavras-chave: Platina, Céria, PROX-CO

ABSTRACT

Catalysts based on platinum and cerium oxide were synthesized by the hydrothermal method assisted by glucose and these catalysts were applied in the reaction of preferential oxidation of carbon monoxide (PROX-CO). Through this synthesis method, it was generated with the bare support and two Pt supported catalysts, using either salt of platinum or nanoparticles as platinum source (Pt@Ce, npPt@Ce). For comparison, a sample was synthesized by wet impregnation of the platinum salt (Pt-Ce). The materials produced were characterized by several techniques, such as transmission microscopy (TEM) that proved the spherical morphology of the nanostructure ceria support and the XANES analysis at the L₃-Ce that showed that the formation of CeO₂ occurs during the calcination and not during the hydrothermal synthesis. The fluorescence data (XRF) proved that the amount of platinum was close to the nominal value (1% w/w) in all samples and only the Pt-Ce sample had residual chlorine. The study about platinum was performed using programmed temperature reduction (TPR), XANES and EXAFS at the platinum edge and adsorption/desorption of CO accompanied by diffuse reflectance infrared spectroscopy (DRIFT). From the results it was possible to understand the structural and electronic properties of the catalysts, mainly the importance of the metal-support interface and the interference of residual chlorine in these properties. The chlorine-free platinum cerium oxide materials were active in the PROX-CO reaction, having maximum CO conversion between 60-80% at temperatures between 80-120 °C; the catalyst with residual chlorine showed maximum CO conversion of 50% at 140 °C. From the evaluation of the operational variables of the reaction such as the gas composition at inlet, the total gas flow, catalyst mass and temperature, it was possible to obtain kinetic parameters such as apparent activation energy and reaction orders for CO and O₂ in the oxidation of CO under PROX-CO conditions. These data contributed to the understanding of the PROX-CO reaction mechanism on noble metal catalysts supported in reducible oxides, through a model catalyst based on platinum - cerium oxide.

Keywords: Platinum, Ceria, PROX-CO

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Perfil do consumo de energia em porcentagem a partir de diversas fontes enérgicas do ano de 2016 em diferentes regiões do mundo.	19
Figura 2	Perfil do consumo de energia em porcentagem a partir das diversas fontes enérgicas do ano de 1966 até 2016.	20
Figura 3	Equações químicas que ocorrem em uma célula a combustível.	21
Figura 4	Perfil da produção de energia a partir de células a combustível dos anos de 2010 até 2015 em diversas regiões no mundo.	23
Figura 5	Perfil do número de células a combustíveis comercializadas e suas aplicações nos setores de portáteis, estacionário e transporte em todo o mundo nos anos de 2010 até 2015.	24
Figura 6	Representação esquemática de uma célula a combustível.	25
Figura 7	Representação de produção de hidrogênio até a chegada à célula a combustível do tipo PEM.	26
Figura 8	Conversão de CO em catalisadores de Pt/CeO ₂ com: 5% H ₂ O (○), 5% CO ₂ (Δ), com ambos (■) e sem ambos (▲).	28
Figura 9	Representação do gráfico de conversão de CO na reação de PROX-CO em função da temperatura e a localização de diferentes grupos de catalisadores neste gráfico.	29
Figura 10	Conversão de CO e O ₂ e seletividade a CO ₂ da reação de PROX-CO conduzida sobre catalisadores de irídio, platina e paládio suportado em óxido misto cério e zircônio.	30
Figura 11	Representação dos modelos de Mars-van Krevelen e Langmuir-Hinshelwood para catalisadores de metal nobre sobre óxidos redutíveis.	34
Figura 12	Representação esquemática para a síntese de uma estrutura casca-carço através de síntese sol-gel.	37
Figura 13	Representação esquemática para síntese de uma estrutura carço-casca através do método hidrotérmico assistida por glicose.	38
Figura 14	Representação da polimerização da glicose (A); microscopia do óxido de cério obtido por síntese hidrotérmica sem a presença da glicose (B) e na presença (C).	39

Figura 15	Representação da síntese de um óxido com uma estrutura hollow, através da síntese das esferas de carvão.	39
Figura 16	Espectro de UV/Vis dos precursores e nanopartículas (a). Difratogramas de raios X das nanopartículas e padrão de platina (b).	51
Figura 17	Micrografias das nanopartículas de Pt (a) e histograma do diâmetro de partícula para uma contagem de 200 partículas (b).	52
Figura 18	Perfil de perda de massa e primeira derivada da perda de massa dos materiais sintetizados: (a) C-Pt@Ce, (b) C-npPt@Ce e (c) C-CeO ₂ .	54
Figura 19	Espectros de infravermelho das amostras: (a) Pt@Ce e C-Pt@Ce, (b) npPt@Ce e C-npPt@Ce e (c) CeO ₂ e C-CeO ₂ .	55
Figura 20	Difratogramas das amostras sintetizadas depois da calcinação. O inset mostra o padrão de difração da amostra C-CeO ₂	56
Figura 21	Espectros de XANES dos padrões de Ce ⁺³ e Ce ⁺⁴ (CeO ₂) e da amostra antes de calcinar (C-Pt@Ce) e depois de calcinar (Pt@Ce).	58
Figura 22	Micrografias de MEV dos catalisadores (a) Pt@Ce e (d) npPt@Ce. Imagens de MET dos catalisadores (b-c) Pt@Ce e (e-f) npPt@Ce.	59
Figura 23	Microscopia eletrônica de transmissão com mapeamento químico por EDS para a amostra Pt@Ce: Cério (verde), Oxigênio (amarelo) e Platina (roxo).	59
Figura 24	Perfis de consumo de H ₂ em função da temperatura para as amostras Pt@Ce, Pt-Ce, npPt@Ce e CeO ₂ .	61
Figura 25	Espectros de XANES na borda L ₃ -Pt dos padrões de platina metálica, PtO ₂ e das amostras (a) Pt@Ce, (b) npPt@Ce e (c) Pt-Ce. Amostras antes da redução (a.r.) e depois da redução (d.r.).	63
Figura 26	Espectros de XANES na borda L ₃ -Pt durante a rampa de redução e gráfico das porcentagens de óxido de platina e platina metálica durante a redução: (a-b) Pt@Ce, (c-d) npPt@Ce e (e-f) Pt-Ce.	64
Figura 27	(a) Espectros de UV-Vis das amostras Pt@Ce, npPt@Ce, Pt-Ce e CeO ₂ . (b) Espectros de UV-Vis das amostras Pt@Ce, npPt@Ce e Pt-Ce coletados usando o suporte (CeO ₂) como branco.	67
Figura 28	Espectro de infravermelho de moléculas de CO adsorvido (DRIFTS-CO) a temperatura ambiente: (a) Pt@Ce, (b) npPt@Ce e (c) Pt-Ce.	68

Figura 29	Espectro de infravermelho de moléculas de CO adsorvido (DRIFTS-CO) durante a dessorção a temperatura programada: (a) Pt@Ce, (b) npPt@Ce e (c) Pt-Ce.	71
Figura 30	Conversão de CO (a), conversão de O ₂ (b) e seletividade à CO ₂ (c) para PROX-CO.	72
Figura 31	Conversão de CO (X _{CO}) na reação de PROX-CO e OX-CO para as amostras: (a) Pt@Ce, (b) npPt@Ce e (c) Pt-Ce.	75
Figura 32	Conversão de CO (X _{CO}) para a amostra (a) Pt@Ce, (b) npPt@Ce e (c) Pt-Ce com pré-tratamento de redução a 400 °C e sem redução.	76
Figura 33	Conversão de CO (X _{CO}) para a amostra (a) Pt@Ce, (c) npPt@Ce e (e) Pt-Ce e Seletividade a CO ₂ (S _{CO2}) (b) Pt@Ce, (d) npPt@Ce e (f) Pt-Ce na reação de PROX-CO.	77
Figura 34	Conversão de CO (X _{CO}) para a amostra (a) Pt@Ce, (c) npPt@Ce e (e) Pt-Ce e Seletividade a CO ₂ (S _{CO2}) (b) Pt@Ce, (d) npPt@Ce e (f) Pt-Ce com e sem a adição de CO ₂ na mistura reacional da reação de PROX-CO.	79
Figura 35	Conversão de CO (X _{CO}) para a amostra (a) Pt@Ce, (c) npPt@Ce e (e) Pt-Ce e seletividade a CO ₂ (S _{CO2}) (b) Pt@Ce, (d) npPt@Ce e (f) Pt-Ce com e sem a adição de H ₂ O na mistura reacional da reação de PROX-CO.	81
Figura 36	Teste de estabilidade isotérmica em condições ideais de reação PROX-CO durante 10 h: (a) Pt@Ce, (c) npPt@Ce e (e) Pt-Ce.	82
Figura 37	Gráficos do logaritmo da taxa de reação em função do logaritmo da pressão de CO, com a equação do ajuste linear: (a) Pt@Ce, (c) npPt@Ce e (e) Pt-Ce.	84
Figura 38	Gráficos do logaritmo da taxa de reação em função do logaritmo da pressão de O ₂ , com a equação do ajuste linear: (a) Pt@Ce, (c) npPt@Ce e (e) Pt-Ce.	85
Figura 39	Gráficos do logaritmo da taxa de reação em função do inverso da temperatura, com a equação do ajuste linear: (a) Pt@Ce, (c) npPt@Ce e (e) Pt-Ce.	87

LISTAS DE TABELAS

Tabela 1	Diferentes tipos de células a combustível com seus respectivos eletrólitos e temperatura de operação.	22
Tabela 2	Conjunto de catalisadores submetidos à reação de PROX-CO em diferentes excessos de O ₂ e temperatura e suas respectivas conversão de CO e seletividade a CO ₂ .	28
Tabela 3	Características e procedência dos reagentes empregados na preparação dos catalisadores de Pt suportado em CeO ₂ .	40
Tabela 4	Nomenclatura e composição das amostras produzidas no trabalho.	41
Tabela 5	Fluxos de O ₂ e CO e excesso de O ₂ (λ) utilizados para encontrar as ordens de reação.	49
Tabela 6	Teor de platina obtido por XRF, área superficial específica e tamanho de cristalito das amostras sintetizadas.	57
Tabela 7	Consumo de H ₂ nas diferentes faixas de temperatura de redução.	60
Tabela 8	Parâmetros de ajustes do EXAFS e dispersão metálica.	66
Tabela 9	Ordens de reação para o CO e O ₂ e energia de ativação aparente para os catalisadores estudados neste trabalho e de alguns catalisadores da literatura.	83

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

PEMFC	Célula a combustível de membrana trocadora de próton.
AFC	Célula a combustível alcalina
PAFC	Célula a combustível de ácido fosfórico
MCFC	Célula a combustível de carbonato fundido
SOFC	Célula a combustível de óxido sólido
DMFC	Célula a combustível de metanol direto
PROX-CO	Oxidação preferencial de monóxido de carbono
WGS	Deslocamento gás-água
PGM	Metais do grupo da platina
M	Sítio metálico
Vac	Vacância
npPt	Nanopartícula de platina
XRD	Difração de raios X
SEM	Microscopia eletrônica de varredura
TEM	Microscopia eletrônica de transmissão
TG	Análise termogravimétrica
FTIR	Espectroscopia no infravermelho por refletância total atenuada
UV-vis	Espectroscopia no ultravioleta-visível
XRF	Espectroscopia de fluorescência de raios X
TPR	Redução a temperatura programada
XAS	Espectroscopia de absorção de raios X
DRIFT	Espectroscopia de infravermelho por refletância difusa
T(DRX)	Tamanho médio do domínio cristalino
K	Constante de proporcionalidade dependente da forma das partículas
λ	Comprimento de onda da radiação
β	Largura a meia altura do pico de difração
θ	Ângulo do pico de difração
B.E.T.	Brunauer-Emmett-Teller

B.J.H.	Barrett-Joyner-Halenda
TCD	Detector de condutibilidade térmica
X_{CO}	Conversão de CO
X_{O_2}	Conversão de O_2
S_{CO_2}	Seletividade a CO_2
λ_{O_2}	Excesso de O_2
r_{CO}	Taxa de reação da oxidação de CO
W_{CO}	Fluxo molar de CO
m_{cat}	Massa do catalisador
K	Constante cinética
A	Ordem de reação do CO
B	Ordem de reação do O_2
P_{CO}	Pressão relativa do CO
P_{O_2}	Pressão relativa do O_2
R	Constante real dos gases
T	Temperatura
E_a	Energia de ativação
A	Fator pré-exponencial de Arrhenius
C-CeO ₂	Amostra de céria antes da calcinação
CeO ₂	Amostra de céria depois da calcinação
C-Pt@Ce	Amostra de platina em céria antes da calcinação
Pt@Ce	Amostra de platina em céria depois da calcinação
C-npPt@Ce	Amostra de nanopartícula de platina em céria antes da calcinação
npPt@Ce	Amostra de nanopartícula de platina em céria depois da calcinação
C-Pt-Ce	Amostra de platina impregnada em céria antes da calcinação
Pt-Ce	Amostra de platina impregnada em céria depois da calcinação

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS.....	19
1.1.Introdução.....	19
1.2.Objetivos.....	21
1.2.1.Objetivo Geral.....	21
1.2.2. Objetivos Específicos.....	21
2. FUNDAMENTAÇÃO TEORICA.....	22
2.1. Produção Energética.....	22
2.2. Células a combustíveis.....	24
2.2.1. Células a combustíveis de membrana trocadora de próton.....	27
2.3. Reação de oxidação preferencial de monóxido de carbono (PROX-CO).....	29
2.3.1. Condições reacionais.....	30
2.4. Catalisadores para a reação de PROX-CO.....	32
2.4.1. Catalisadores de metais nobres suportados.....	33
2.4.2. Catalisadores baseados em óxidos metálicos.....	35
2.4.3. Suportes catalíticos.....	36
2.5. Mecanismo da reação de PROX-CO.....	37
2.6. Métodos de síntese de catalisadores para a reação de PROX-CO.....	38
2.6.1. Métodos hidrotérmico assistido por glicose.....	40
3. PARTE EXPERIMENTAL.....	44
3.1. Procedência dos Materiais Utilizados.....	44

3.2. Nomenclatura das Amostras.....	44
3.3. Síntese dos Catalisadores	45
3.3.1. Catalisadores Pt@Ce a partir do sal de platina.....	45
3.3.1. Catalisadores npPt@Ce a partir de nanopartículas de platina.....	46
3.3.1. Catalisadores Pt-Ce por impregnação.....	46
3.4. Caracterização dos Catalisadores.....	46
3.4.1. Difração de Raios X.....	47
3.4.2. Análise Termogravimétrica	47
3.4.3. Microscopias Eletrônicas.....	48
3.4.4. Análise Textural por Adsorção de Nitrogênio.....	48
3.4.5. Espectrofotometria na região do infravermelho.....	48
3.4.6. Espectroscopia de Fluorescência de raios X.....	49
3.4.7. Espectrofotometria na região do ultravioleta-visível.....	49
3.4.8. Espectroscopia de absorção de raios X.....	49
3.4.9. Redução à temperatura programada.....	50
3.4.10. Dessorção a temperatura programada de CO.....	51
3.5. Avaliação catalítica.....	51
3.5.1. Avaliação em fluxo integral.....	51
3.5.2. Avaliação em fluxo diferencial.....	52
3.5.2.1. Ordens de reação.....	53
3.5.2.2. Energia de ativação aparente.....	54
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	55
4.1. Síntese das nanopartículas de platina.....	55
4.2. Estudo do tempo e temperatura de Calcinação.....	56
4.3. Caracterização dos catalisadores.....	57

4.4. Avaliação catalítica em PROX-CO: Reator integral.....	75
4.4.1. Condições ideais.....	75
4.4.2. Oxidação de CO vs PROX-CO.....	78
4.4.3. Pré-tratamento da reação.....	79
4.4.4. Variação da quantidade de O ₂	81
4.4.5 Adição de CO ₂	82
4.4.6. Adição de H ₂ O.....	84
4.4.7. Estabilidade.....	87
4.5. Avaliação catalítica em PROX-CO: Reator diferencial.....	87
4.5.1. Ordem de reação de CO e O ₂	88
4.5.2. Energia de ativação aparente.....	91
5. CONCLUSÕES.....	93
6. PESPPECTIVAS.....	95
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	96
8. ANEXO.....	102
8.1. Anexo 1: Pt-CeO ₂ Catalysts Synthesized by Glucose Assisted Hydrothermal Method: Impact of Calcination Parameters on the Structural Properties and Catalytic Performance in PROX-CO.....	102
8.2. Anexo 2: Magnitude da transformada de Fourier (a-c-e), oscilações de EXAFS com peso de K igual a 2 (b-d-f) e ajustes das amostras npPt@Ce, Pt@Ce e Pt-Ce reduzidas a 400 °C.....	109

1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

1.1. Introdução

Atualmente há uma procura intensa por fontes energéticas alternativas, onde se tem como objetivo unir uma alta eficiência na geração e um mínimo de desgaste ambiental. Dentre as pesquisas em produção energética alternativa, se destacam as células a combustível, dispositivo que possui as duas características desejadas: alta eficiência energética e baixa geração de resíduos. Existem diferentes tipos de células a combustível^[1], porém a que tem mais atraído interesse comercial é a célula a combustível do tipo PEMFC (*Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell*), devido à sua fácil mobilidade e baixa temperatura de operação (80-100°C)^[2-5]. O gás hidrogênio (H₂) que é usado como combustível nas PEMFCs geralmente é proveniente da reforma catalítica de hidrocarbonetos, álcool ou biomassa. Entretanto, a mistura gasosa proveniente do reformador contém uma apreciável quantidade de monóxido de carbono (CO), que precisa ser removido em um setor de purificação, já que este é um veneno para as PEMFC. No setor de purificação da mistura rica em H₂ proveniente da reforma catalítica ocorre a conversão de CO a CO₂ através de duas reações que tem como objetivo diminuir a concentração de CO. A primeira reação é o deslocamento gás-água que diminui o teor de CO para 1% e a segunda reação antes da célula a combustível é a oxidação preferencial de CO (PROX-CO), onde o teor de CO é diminuído de 1% a um nível de 10 ppm, nível aceitável para a utilização do H₂ na célula a combustível do tipo PEM^[5-7].

No sistema de PROX-CO devido à mistura de alimentação da reação ser uma mistura rica em hidrogênio, com quantidades apreciáveis de água e CO₂, além da reação oxidação do CO, também ocorre a reação de oxidação do hidrogênio, reação de deslocamento gás-água e reação de metanação. Devido a isto, os catalisadores para a reação de PROX-CO têm que apresentar uma alta atividade a CO e também uma alta seletividade a CO₂, minimizando as reações indesejadas, principalmente a oxidação de hidrogênio. Além disso, estes catalisadores têm que ser ativos na presença de água e CO₂, por isso é necessário o desenvolvimento de catalisadores adequados^[8-10].

Os materiais do grupo da platina suportados em óxidos redutíveis possuem um papel de destaque como catalisadores na reação de PROX-CO^[11]. Sabe-se também que a dispersão da fase metálica e interação metal-suporte é importante para a atividade e seletividade dos catalisadores na reação de PROX-CO. Atualmente, têm-se pesquisados novos métodos de síntese para aumentar a dispersão e interação metal-suporte, onde se destaca a síntese de nanopartículas recobertas com uma casca de óxido (caroço-casca)^[12-16]. O método de formação desta estrutura tem como objetivo obter catalisadores com uma maior interação metal-suporte e uma maior resistência à sinterização, que é de grande importância para as propriedades catalíticas do material. Um método de síntese que busca a formação da estrutura caroço-casca é o método hidrotérmico na presença de glicose; neste método os precursores do metal e óxido são levados a um tratamento hidrotérmico juntamente com glicose, formando no final da síntese um material composto de carbono, metal e óxido. A eliminação da matriz carbônica leva então à formação de esferas porosas do óxido contendo a fase metálica.

1.2. Objetivos

1.2.1. Objetivo Geral

O objetivo geral do trabalho é a preparação e caracterização de nanocatalisadores baseados em platina suportados em óxidos cério e o estudo catalítico na reação de oxidação preferencial do monóxido de carbono (PROX-CO).

1.2.2. Objetivos Específicos

- Sintetizar catalisadores de platina em céria pelo método hidrotérmico assistido por glicose, utilizando nanopartículas pré-formadas ou sal de platina como precursor metálico.
- Testar os catalisadores na reação de oxidação preferencial de CO, em condições ideais e com a adição de água e CO₂;
- Entender a influência das propriedades estruturais e eletrônicas dos catalisadores na reação de PROX-CO;

- Obter dados cinéticos que possam ajudar no entendimento do mecanismo da reação sobre os catalisadores estudados.

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1. Produção energética

Um dos pilares que sustenta a sociedade moderna é a produção energética, sendo que o principal vetor energético mundial ainda é baseado em combustíveis fósseis^[17]. Como é visto no gráfico contido na Figura 1, que apresenta o consumo regional de combustíveis^[18], o carvão, o petróleo e o gás natural são responsáveis por quase 80 % da produção energética em todas as regiões estudadas. Estes combustíveis estão praticamente em todos os setores da sociedade, como no setor de transportes, no setor industrial, até em nossas casas na forma de gás natural ou GLP (gás liquefeito de petróleo). Outra função importante das moléculas provenientes do petróleo é sua utilização na produção de polímeros, que estão presentes na vida cotidiana.

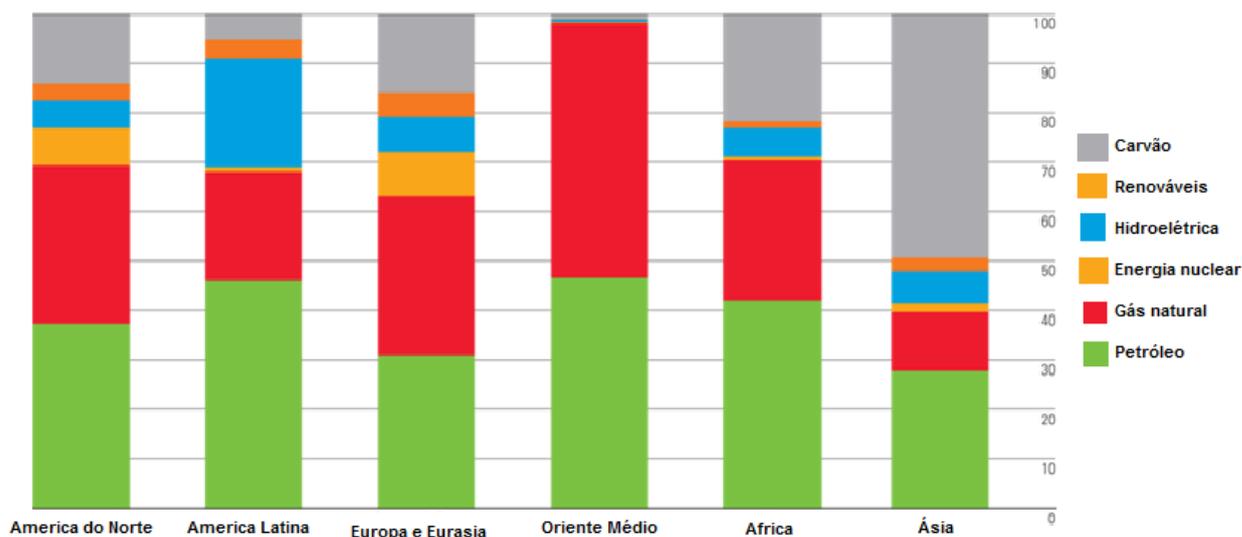


Figura 1: Perfil do consumo de energia em porcentagem a partir de diversas fontes energéticas do ano de 2016 em diferentes regiões do mundo, adaptado da referência 18.

Os combustíveis fósseis podem ser classificados segundo seu estado físico: sólidos, líquidos e gases^[19]. Carvão é um combustível fóssil sólido e foi um dos combustíveis mais importantes na revolução industrial, pois praticamente todas as indústrias tinham como fonte de energia sua queima. Mesmo com o passar do tempo, o carvão ainda é uma das principais fontes energéticas principalmente nos países asiáticos (Figura 1). Os combustíveis líquidos são provenientes da destilação

do petróleo, sendo os mais utilizados a gasolina, o diesel e o querosene devido à sua utilização no setor de transporte. A Figura 2 apresenta a distribuição percentual do consumo de fontes energéticas, o petróleo é a fonte energética mais utilizada. O destaque dentre os combustíveis fósseis gasosos é o gás natural, que é um combustível utilizado tanto em uso doméstico como em uso industrial e que em 2016 foi responsável por cerca de 25 % da energia global (Figura 2).

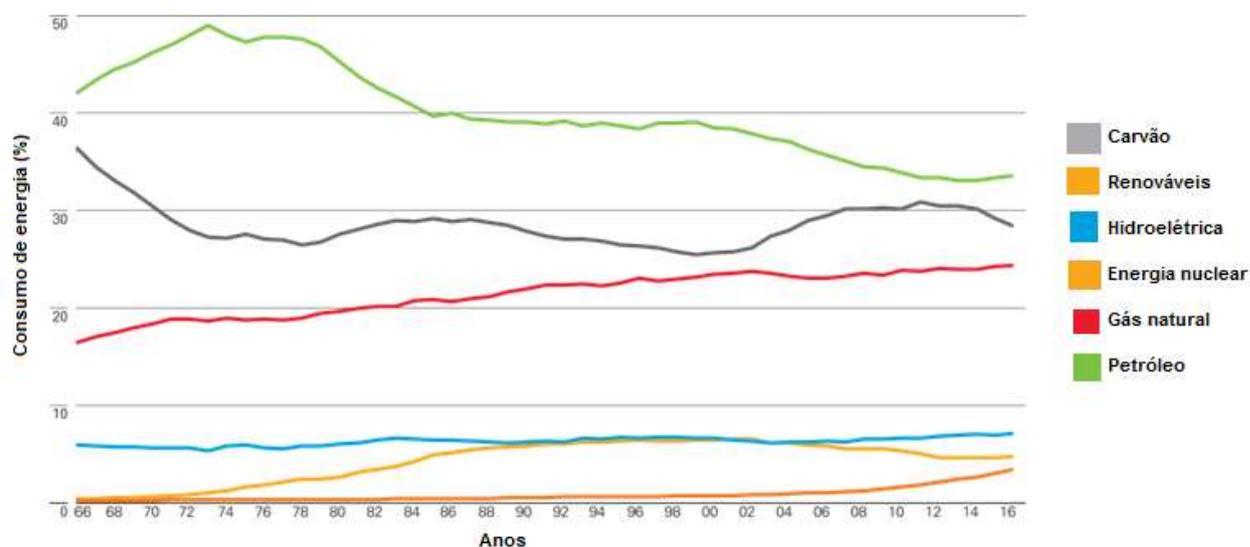


Figura 2: Perfil do consumo de energia em porcentagem a partir das diversas fontes energéticas do ano de 1966 até 2016, adaptado da referência 18.

Os combustíveis fósseis ainda são a fonte energética mais utilizada, mas vem crescendo muito nas últimas décadas a discussão sobre os efeitos colaterais do uso destes combustíveis. O impacto ambiental decorrente da queima de quantidades gigantescas destes combustíveis aumenta a concentração de CO_2 na atmosfera, sendo este um dos responsáveis pelo causar o efeito estufa ^[20,21]. Devido a este fator ambiental, juntamente com a escassez dos combustíveis fósseis, nas últimas décadas vem crescendo a produção energética por meios alternativos. Segundo Panwar e colaboradores ^[22] em um cenário para 2040 os métodos alternativos de produção energética podem chegar a uma contribuição próxima a 50 % do consumo energético global.

Há vários caminhos que podem ser explorados para a produção energética que não utilizam combustíveis fósseis, alguns exemplos são; utilizar a energia cinética de rios, mares, ventos e transformá-las em energia elétrica, transformar a energia solar em energia elétrica através de células solares, transformar energia

química em energia elétrica através de células a combustíveis, transformar biomassa em biocombustíveis renováveis [22]. O caminho dos combustíveis renováveis vem sendo bastante pesquisados no contexto mundial a partir dos anos 2000, como pode ser observado no gráfico apresentado na Figura 2, principalmente devido ao aumento do consumo de etanol e biodiesel no setor de transportes.

O desenvolvimento do conhecimento científico tem viabilizado muitos caminhos para produção energética alternativa. A evolução científica e tecnológica fez com que a produção de energia elétrica através de células a combustíveis se tornasse comercial em alguns casos específicos, sendo de extrema importância pois a produção energética alternativa através deste caminho é muito eficiente e gera poucos efeitos colaterais para o ambiente.

2.2. Células a combustíveis

As células a combustíveis são dispositivos que convertem a energia liberada em reações químicas em energia elétrica, geralmente oxidação do hidrogênio produzindo água. As células a combustíveis são formadas por dois eletrodos imersos em um eletrólito, a alimentação do vetor energético (H_2) é feita através do ânodo e a alimentação do agente oxidante (O_2) é feita pelo cátodo. Como pode ser visto na Figura 3, onde são apresentadas as etapas reacionais e a reação global que ocorre na célula a combustível, no ânodo ocorre a formação do próton e elétrons e no cátodo haverá o consumo destes elétrons e formação água. A função do eletrólito é permitir o fluxo de íons formados nos eletrodos e impedir o fluxo de elétrons, forçando estes a percorrerem o circuito elétrico [23].

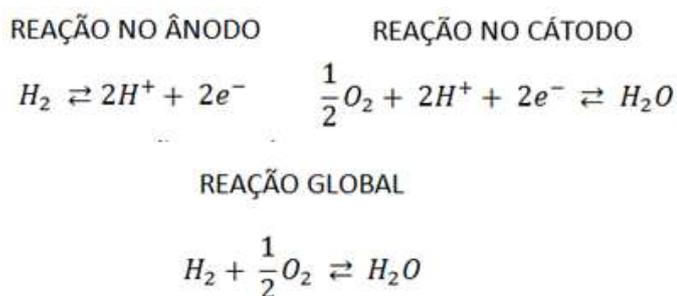


Figura 3: Equações químicas que ocorrem em uma célula a combustível.

As células a combustíveis podem ser classificadas em função da temperatura de operação, sendo classificadas em dois grupos; i) as de baixa temperatura, células que operam entre 50-250 °C e ii) as de alta temperatura, células que operam entre 650-1000 °C [23]. Geralmente as células que operam em baixas temperaturas são projetadas para serem usadas em automóveis, uso doméstico ou em uso onde é necessário mobilidade, por outro lado as células que operam em altas temperaturas são mais usadas em plantas para gerar maiores quantidades de energia, aonde, devido à sua alta temperatura de operação, é possível realizar reações de reforma de hidrocarbonetos para produzir o hidrogênio na própria célula a combustível.

As células também podem ser classificadas em função do eletrólito, como é apresentado na Tabela 1, na qual informa o nome da célula, o eletrólito usado e temperatura de operação. Podemos destacar a célula a combustível alcalina (AFC – *alkaline fuel cell*), que foi a primeira célula a ser produzida pelo cientista Frances Bacon no ano de 1950 sendo que vinte anos depois a NASA (*National Aeronautics and Space Administration*) utilizou este tipo de célula para gerar energia em um ônibus espacial em órbita. A AFC opera em baixa temperatura e possui uma eficiência energética de 60-70 %, porém ela é uma célula que é suscetível a envenenamento do eletrólito por CO₂, que é um componente majoritário do agente oxidante.

Tabela 1: Diferentes tipos de células a combustível com seus respectivos eletrólitos e temperatura de operação [23].

Célula a combustível	Eletrólito	Temperatura de operação (°C)
Membrana trocadora de próton	Polímero	100
Alcalina (AFC*)	KOH	100
Acido fosfórico (PAFC*)	H ₃ PO ₄	200
Carbonato fundido (MCFC*)	Carbonatos	700
Óxido sólido (SOFC*)	ZrO ₂	1000
Metanol direto (DMFC*)	Polímero	100

* Sigla proveniente do nome em inglês.

A produção energética a partir de células a combustível e a comercialização destas se localizam principalmente nos Estados Unidos, Europa e Ásia. O Japão e a Coreia do Sul duplicaram a produção de energia a partir das células a combustível entre os anos de 2014 e 2015 sendo que este grande aumento é devido principalmente à comercialização de carros elétricos que utilizam células a combustíveis e da instalação de plantas para geração estacionária ^[24]. Devido a este aumento da produção energética do Japão e da Coreia do Sul, a Ásia em 2015 chegou próximo à quantidade de energia produzida pelos Estados Unidos, que é o maior produtor de energia a partir de células a combustíveis. Esta evolução na produção energética pode ser vista na Figura 4, que apresenta a quantidade de energia produzida por células a combustível em megawatts (MW) para cada região estudada.

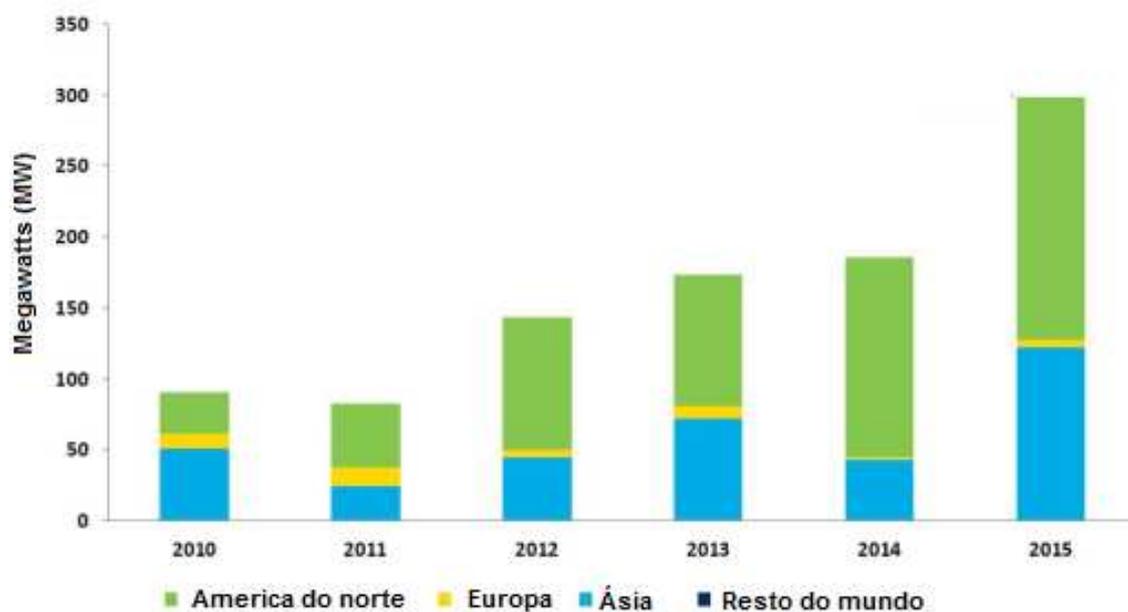


Figura 4: Perfil da produção de energia em megawatts a partir de células a combustível dos anos de 2010 até 2015 em diversas regiões no mundo, adaptado da referência 24.

As principais utilizações das células a combustível são para a produção energética estacionária, para utilização no setor de transporte, e para consumo de equipamentos portáteis ^[24]. Como pode ser analisado na Figura 5, o número de células a combustíveis comercializadas vem crescendo ano após ano ^[24], principalmente para a produção em estado estacionário. Também podemos observar

que a partir de 2013 a comercialização para a utilização de produção energética para uso em portáteis cresceu bastante, e a comercialização no setor de transporte praticamente dobrou entre 2014 e 2015. Este aumento na comercialização de células a combustível a partir de 2013 para os setores de portáteis e transporte se deve principalmente ao uso para carregar baterias de celulares e computadores e também ao aumento na comercialização de carros de passeio que utilizam tecnologia de células a combustíveis.

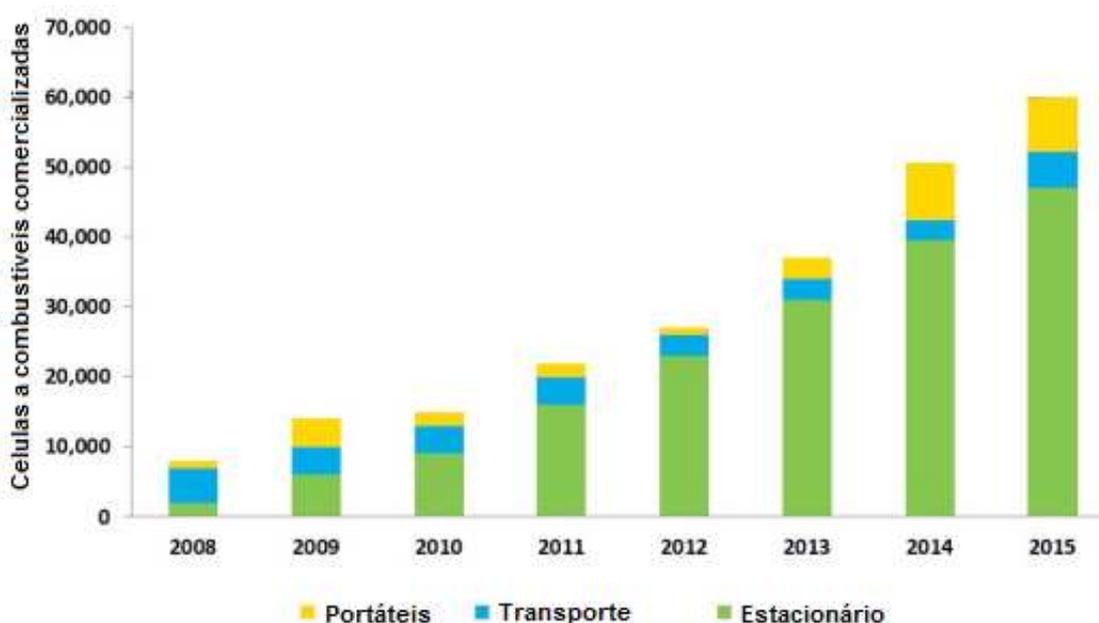


Figura 5: Perfil do número de células a combustível comercializadas e suas aplicações nos setores de portáteis, estacionário e transporte em todo o mundo nos anos de 2010 até 2015, adaptado da referência 24.

2.2.1. Células a combustíveis de membrana trocadora de próton

A célula a combustível de membrana trocadora de próton (PEMFC - *Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell*) apesar de possuir um custo alto e uma eficiência na faixa de 40 a 45 % tem atraído interesse comercial para o uso em computadores portáteis e celulares, devido à sua fácil mobilidade e baixa temperatura de operação, que é em torno de 100 °C. A PEMFC também vem sendo utilizada em automóveis e em uso doméstico para aquecimento de água, e também já existem aplicações para a produção energética estacionária em média escala para distribuição [2,4,25-27]

A Figura 6 mostra a representação esquemática de uma célula a combustível do tipo PEM, constituída por dois eletrodos (ânodo e cátodo) e o eletrólito. Os eletrodos precisam ser porosos - ou possuem canais - para que haja permeabilidade dos gases; já o eletrólito é composto por uma membrana polimérica, que permite, assim, a difusão dos prótons formados no ânodo e é isolante para os elétrons^[25,26]. A célula do tipo PEM utiliza um eletrocatalisador que é constituído de platina, um metal de alto custo, sendo este componente o principal responsável pelo custo mais elevado deste tipo de célula.

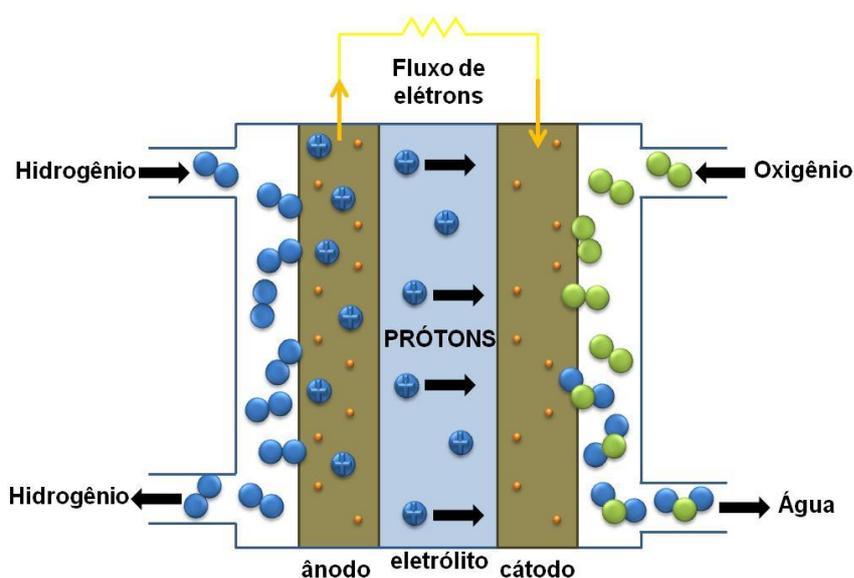


Figura 6: Representação esquemática de uma célula a combustível.

O vetor energético utilizado nas células a combustível é o hidrogênio, porém há vários problemas na sua estocagem e transporte. Uma maneira de contornar os problemas de estocagem e transporte é a produção *on-board* do hidrogênio através da reforma catalítica de hidrocarbonetos, álcool ou biomassa realizada em um reformador conectado a célula a combustível. O produto majoritário da reforma catalítica é o hidrogênio, porém esta reação produz também uma apreciável quantidade de monóxido de carbono (CO), que pode variar entre 3 a 10 %. Entretanto, o CO é um veneno para eletrocatalisador de platina das células a combustível do tipo PEM, por isso para a produção *on-board* de hidrogênio ou para a utilização do hidrogênio proveniente de reforma catalítica na célula do tipo PEM, há uma necessidade de um setor de purificação do hidrogênio, como é representado na Figura 7^{[28][6]}.

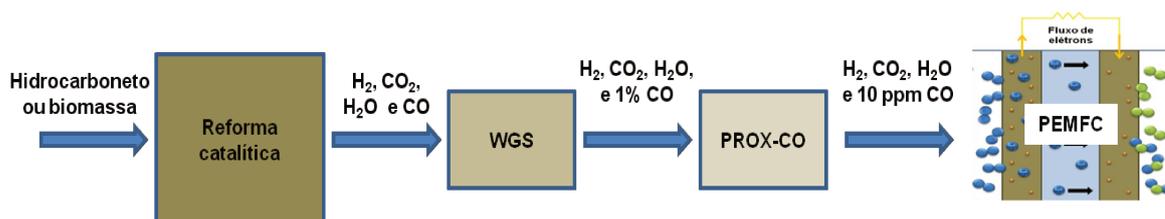
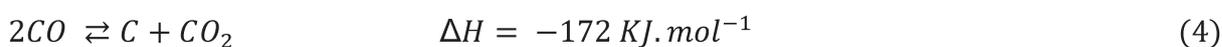
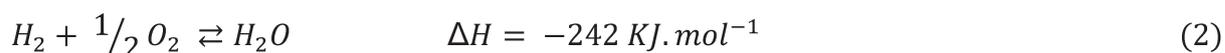
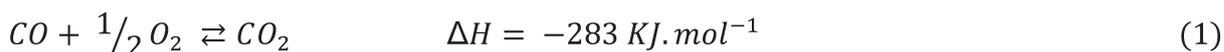


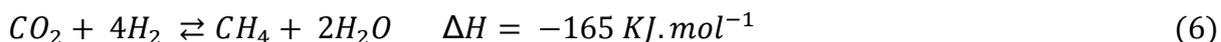
Figura 7: Representação de produção de hidrogênio até a chegada à célula a combustível do tipo PEM.

No setor de purificação da mistura rica em hidrogênio proveniente da reforma catalítica ocorre a conversão de CO a CO₂ através de duas reações que tem como objetivo diminuir a concentração de CO a um nível aceitável para a célula a combustível do tipo PEM. A primeira reação é o deslocamento de gás-água (WGS – *Water Gas Shift*), onde há uma diminuição do teor de CO para o nível de 1 % e também ocorre a produção de H₂; a outra reação é oxidação preferencial de CO (PROX-CO – *Preferential oxidation of CO*), onde o teor de CO é diminuído de 1% a um nível de 10 ppm, nível do qual é aceitável para a utilização do hidrogênio na célula a combustível do tipo PEM [2,26,29,30].

2.3. Reação de oxidação preferencial de monóxido de carbono

No sistema de PROX-CO devido à mistura de alimentação ser uma mistura rica em hidrogênio, com quantidades apreciáveis de água e CO₂, além da reação oxidação do CO (Equação 1), também ocorrem a reação de oxidação do hidrogênio (Equação 2), a reação de deslocamento de gás-água (Equação 3), a reação de desproporcionamento do CO (Equação 4) e a reação de metanação (Equação 5-6).





Os catalisadores para a reação de PROX-CO têm que apresentar uma alta atividade para a conversão do CO e também uma alta seletividade a CO₂ para minimizar as reações indesejadas. A reação de desproporcionamento de CO é uma das reações indesejáveis, pois leva deposição de coque que desativa o catalisador. Outra reação indesejável é a oxidação do H₂ e as reações de metanação, que ocorrem com o consumo de H₂ diminuindo a seletividade do catalisador. Por outro lado, as reações desejáveis são a oxidação do CO e o deslocamento gás-água. Portanto os catalisadores tem que ser seletivos a estas reações em comparação com as demais reações que ocorrem no sistema de PROX-CO.

A faixa de temperatura que é realizada a PROX-CO varia entre a temperatura ambiente e 200 °C. Nesta faixa de temperatura a constante de equilíbrio termodinâmico para a reação de deslocamento gás-água e desproporcionamento de CO é cerca de 20 a 25 vezes menor que a constante das reações de oxidação de CO e H₂. Já para as reações de metanação, a constante de equilíbrio termodinâmica em baixa temperatura está na ordem de 10⁻²⁰, sendo muito desfavorecida em relação às demais reações nesta faixa de temperatura [31].

2.3.1. Condições reacionais

Na literatura, [29,32-34] a maioria dos catalisadores usados na reação de PROX-CO é testada com uma mistura gasosa contendo CO, O₂ e H₂, que é chamada de condição ideal. Entretanto, em condições reais de alimentação a mistura reacional possui uma quantidade apreciável de CO₂ e H₂O, sendo estas duas variáveis reacionais bastante estudadas [2,35,36]. Por exemplo, Ayastuy e colaboradores [36] estudaram a influência da adição de H₂O, CO₂ ou de ambos no desempenho catalítico de Pt/CeO₂ na reação de PROX-CO e, como pode ser observado na Figura 8, a adição de H₂O praticamente não altera o máximo de conversão de CO. Entretanto, também observa-se que a adição de CO₂ afeta negativamente o desempenho catalítico em temperaturas abaixo de 90 °C, e a adição simultânea de H₂O e de CO₂ também tem um efeito negativo no desempenho catalítico em baixas temperaturas.

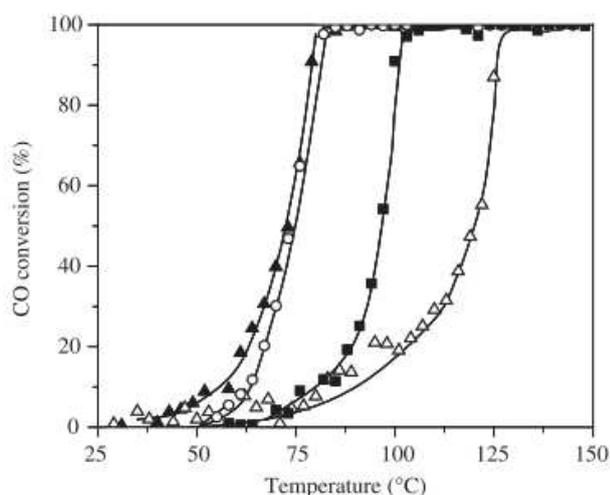


Figura 8: Conversão de CO em catalisadores de Pt/CeO₂ com: 5% H₂O (○), 5% CO₂ (△), com ambos (■) e sem ambos (▲)^[36].

Outra condição de reação muito estudada é o excesso de oxigênio, este parâmetro é muito importante, pois otimizando esta quantidade pode-se obter melhores conversão e seletividade para CO. O aumento da quantidade de oxigênio acarreta no aumento na conversão de CO, acompanhado, também, do aumento na oxidação de hidrogênio. Desta maneira, estes estudos de composição do gás de reação buscam um balanço entre conversão de CO e H₂ para obter um melhor rendimento na reação de PROX-CO. Na Tabela 2^[37] podem ser observados alguns catalisadores nos quais foram feitos estes estudos.

Tabela 2: Conjunto de catalisadores submetidos à reação de PROX-CO em diferentes excessos de O₂ (λ_{O_2}) e temperatura e suas respectivas conversão de CO (X_{CO}) e seletividade a CO₂ (S_{CO_2})^[37].

Catalisador	Temperatura (°C)	λ_{O_2}	X_{CO} (%)	S_{CO_2} (%)
1wt%Pt/ZrO ₂	100	1	58	60
1wt%Pt/ZrO ₂	100	2	98	50
1wt%Pt/CeO ₂	100	1	78	80
1wt%Pt/CeO ₂	100	2	95	48
Cu-CeO ₂	136	1	76.2	84.6
Cu-CeO ₂	147	1.5	93.4	66.4
Cu-CeO ₂	174	2	96.0	49.9
Cu-CeO ₂	175	4	96.2	25.7

2.4. Catalisadores para a reação de PROX-CO

Os catalisadores mais estudados na literatura dividem-se em dois grupos: i) metais nobres suportados e ii) catalisadores baseados em óxidos metálicos. No grupo dos metais nobres suportados, destacam-se os catalisadores de ouro^[29] e platina^[35], que são extensivamente estudados, e também àqueles baseados em ródio^[38], rutênio^[39], paládio^[40] e irídio^[41]. Já no grupo de catalisadores baseados em óxidos metálicos, destacam-se os óxidos de cobre^[42], cério^[43], titânio^[44] e cobalto^[45].

A Figura 9 mostra uma comparação conceitual do desempenho dos catalisadores para a reação de PROX-CO onde pode-se observar que os catalisadores de ouro apresentam uma elevada conversão de CO em baixas temperaturas. Já para aqueles baseados em cobre, observa-se uma alta conversão na faixa de 80-180 °C mas nessas temperaturas ocorre desativação excessiva na presença de água e CO₂. Por sua vez, os catalisadores do grupo da platina (PGM - Pt, Ru, Ir e Rh), quando suportados em óxidos inertes, apresentam uma baixa conversão. Contudo, quando os metais do grupo da platina são suportados em óxidos redutíveis estes apresentam uma elevada conversão de CO, operando em uma maior faixa de temperatura e sendo ainda mais resistentes à desativação por água e CO₂ quando comparados com os outros catalisadores^[11].

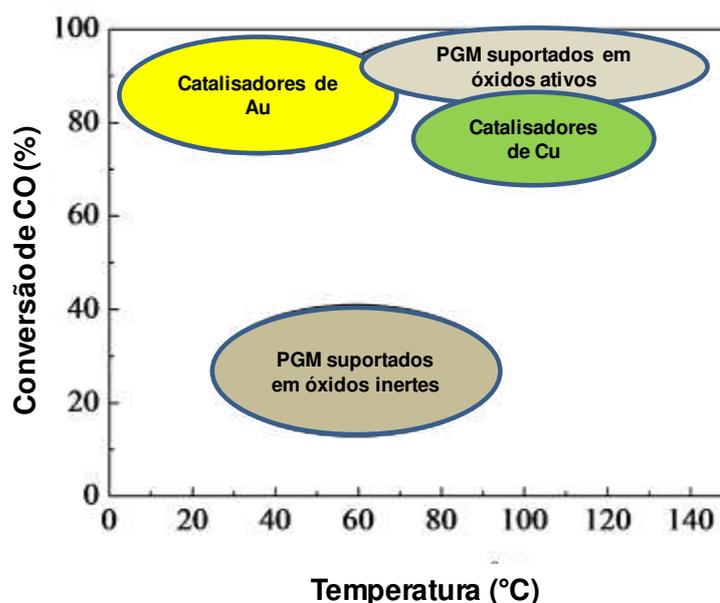


Figura 9: Representação do gráfico de conversão de CO na reação de PROX-CO em função da temperatura e a localização de diferentes grupos de catalisadores neste gráfico, adaptado da referência 11.

2.4.1. Catalisadores de metais nobres suportados

A faixa de temperatura para a reação de PROX-CO usando os catalisadores baseados em metais nobres geralmente é entre 80 – 150 °C^[11,46]. Mariño e colaboradores^[47] estudaram catalisadores de platina, paládio e irídio suportado em óxido de cério e zircônio na reação de PROX-CO; neste estudo, foi observada a influência do metal. A platina e o irídio mostraram um desempenho catalítico similar, com uma conversão máxima em temperaturas próximas de 100 °C e uma alta seletividade a CO₂ que foi diminuindo com o aumento da temperatura. O catalisador de paládio mostrou uma baixa conversão de CO, quando comparado com os catalisadores de platina e irídio, e mostrou uma alta conversão de O₂ em baixas temperaturas, indicando que houve um grande consumo de hidrogênio, consequentemente uma baixa seletividade, vide Figura 10^[47].

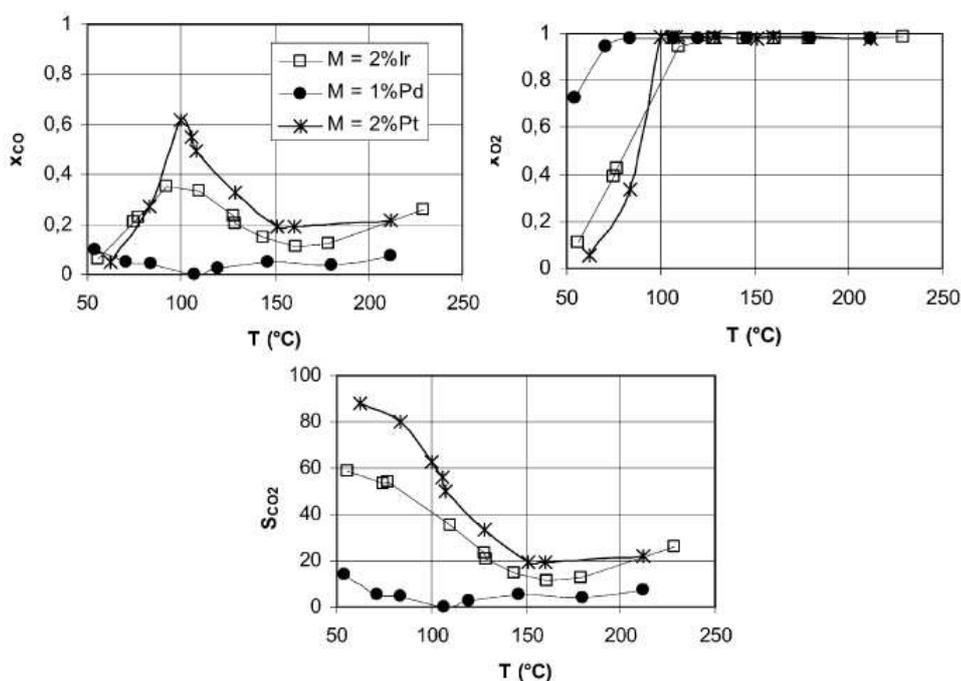


Figura 10: Conversão de CO e O₂ e seletividade a CO₂ da reação de PROX-CO conduzida sobre catalisadores de irídio, platina e paládio suportado em óxido misto cério e zircônio^[47].

Huang e colaboradores^[30] compararam catalisadores de platina e rutênio e notaram que o desempenho em PROX-CO é altamente sensível à variação de teor

do metal. Para os catalisadores de platina obteve-se um máximo de conversão de CO ao diminuir-se a quantidade do metal. Também foi observado que a platina conduz a uma baixa produção de metano enquanto o rutênio conduz a uma apreciável produção de metano; a produção de metano é devido à reação de metanação que leva ao consumo de hidrogênio (Equação 5 e 6).

Catalisadores de ouro suportados em óxidos redutíveis exibem um aumento significativo na atividade da oxidação de CO em comparação com óxidos não redutíveis, devido à sua habilidade em fornecer oxigênio para a oxidação de CO em baixas temperaturas^[29]. O sistema Au/ZnO tem apresentado uma alta atividade e estabilidade na oxidação do CO, mesmo o óxido de zinco não sendo um óxido redutível^[48]. O catalisador Au/TiO₂ mostrou-se mais ativo para a oxidação de CO, porém também mostrou-se ativo para a oxidação do H₂ em altas temperaturas^[48]. Adicionando ZnO em TiO₂ foram constatadas mudanças na propriedades do suporte, tal como ponto isoelétrico, densidade e força dos grupos hidroxilas, influenciando as propriedades catalíticas do Au suportados neste material^[48].

Na literatura também há estudos em catalisadores bimetálicos, entre metais nobres (Ru-Pt e Pt-Au)^[49,50] ou entre metais nobres e não nobres (Pt-Cu e Au-Cu)^[51,52]. Selim e colaboradores^[49] testaram catalisadores com estrutura caroço-casca de Ru-Pt na reação de PROX-CO. A estrutura caroço-casca Ru-Pt apresentou-se mais ativa na PROX-CO quando comparado com a liga Ru-Pt e os catalisadores monometálicos de Ru e Pt. Como o Ru está imobilizado dentro da casca de Pt, o aumento da atividade não pode ser explicado pelo mecanismo bifuncional convencional - onde o metal mais oxofílico atua como ativador de oxigênio que facilita a oxidação do CO adsorvido no átomo do metal vizinho que é menos oxofílico. Na estrutura caroço-casca somente os átomos de Pt estão participando diretamente da reação. Usando DFT (*Density Functional Theory*)^[49] pode-se mostrar que o aumento na oxidação de CO se deve a modificação da estrutura eletrônica da Pt da superfície. Esta modificação na platina diminui a energia de adsorção do CO, o que leva a um menor grau de recobrimento liberando sítios na superfície da platina para ocorrer a reação de oxidação do CO.

Sangobtip e colaboradores^[53] estudaram catalisadores bimetálicos de Pt-Au e catalisadores monometálicos de Pt e Au. Os catalisadores bimetálicos apresentaram uma alta atividade em 90 °C, que é maior que os respectivos catalisadores

monometálicos. A razão 1:1 de Pt e Au foi a que apresentou maior atividade, porém todos os catalisadores apresentaram uma acentuada queda na atividade na presença de CO₂ e água. Kugai e colaboradores^[54] estudaram ligas bimetálicas de Pt-Cu suportadas em céria para a PROX-CO. A liga Pt-Cu apresentou uma maior conversão de CO e seletividade a CO₂ quando comparadas com os catalisadores monometálicos de Pt e Cu. Foi possível também observar que a liga Pt-Cu apresenta uma maior faixa de temperatura com conversão total de CO do que os catalisadores monometálicos de Pt e Cu.

2.4.2. Catalisadores baseados em óxidos metálicos

Catalisadores baseados em Cu são os catalisadores mais comuns para a reação de PROX-CO, porém há um direcionamento para estudos de catalisadores baseados em Co. Foi encontrado que o Co₃O₄ tem apresentado uma boa atividade e seletividade na reação de PROX-CO em baixas temperaturas e também apresentou uma boa resistência a água. Outros metais como Mn, Fe e Ni são usados como aditivos nos catalisadores de Cu e Co, mas eles geralmente não são usados individualmente na reação de PROX-CO^[55].

Foi observado por Preshit e colaboradores^[56] no estudo da influência do teor de metal em catalisadores de óxido de cobalto suportado em céria (CoO_x/CeO₂) na reação de PROX-CO que quanto maior a quantidade de cobalto maior a conversão de CO para temperaturas menores que 150 °C na ausência de água. Em 175 °C os catalisadores com 10 e 2 % de CoO_x apresentaram conversão total de CO, porém a amostra com 2 % de CoO_x apresentou uma maior conversão de oxigênio do que a amostra com 10 % de CoO_x, indicando que o catalisador com 2 % conduz a um maior consumo de hidrogênio. Zhao e colaboradores^[55] também estudaram catalisadores de cobalto, porém eles analisaram o efeito da adição de um segundo óxido metálico (Mn, Ni, Fe e Cr). Os resultados mostraram que o catalisador com manganês apresentou uma melhora expressiva no desempenho catalítico acompanhado de uma maior tolerância à água e CO₂.

Wu e colaboradores^[57] estudaram catalisadores de cobre suportados em céria em condições realistas de PROX-CO. Foi observado que o catalisador com 10 % de CuO apresentou uma alta atividade na presença de água e CO₂ e uma boa

estabilidade e seletividade. Tiziana e colaboradores^[58] estudaram as propriedades redox de catalisadores de CuO/CeO₂ e concluíram que a forte interação entre o cobre e a céria faz com que surjam novas espécies altamente redutíveis pelo CO e reoxidadas pelo oxigênio; este ciclo redox é muito importante para a reação de PROX-CO e também observaram que a redução destas espécies pelo H₂ é dificultada, o que favorece a PROX-CO.

Os óxidos metálicos tem custo bem mais baixo que catalisadores de metais nobres, contudo possuem uma desvantagem em relação à temperatura de máxima conversão de CO. Os óxidos metálicos apresentam elevada conversão de CO geralmente acima de 150 °C, enquanto os catalisadores de metais nobres possuem máxima conversão de CO abaixo de 100 °C; esta temperatura é importante visto que a temperatura de operação da célula a combustível do tipo PEM é entre 80-100 °C.

2.4.3. Suportes catalíticos

No grupo dos suportes redutíveis destaca-se o óxido de cério^[59,60] e o grupo dos suportes não redutíveis destaca-se a alumina^[52,61]. Mariño e colaboradores^[47] estudaram catalisadores de platina suportados em diversos suportes, com propriedades ácidas, básica e redox (CeO₂, SiO₂-Al₂O₃, Al₂O₃, SiO₂, La₂O₃ e MgO). Neste estudo observou-se que os suportes ácidos apresentaram uma maior dispersão do metal que foi depositado sobre ele enquanto que os suportes básicos apresentaram uma maior atividade na reação de PROX-CO. Os catalisadores suportados em céria apresentaram uma conversão de CO bem superior aos demais catalisadores em temperaturas menores que 150 °C. Também foi estudada a influência da área superficial específica do suporte na reação de PROX-CO, onde analisou-se o suporte de céria com áreas superficiais diferentes e notou-se que a área não afetou significativamente o desempenho catalítico.

Os óxidos redutivos quando usados como suporte em catalisadores para a reação de PROX-CO afetam diretamente as propriedades catalíticas. A capacidade de estocagem e mobilidade do oxigênio da estrutura destes óxidos faz com que eles participem diretamente das reações de oxidação. Os óxidos redutíveis, como céria, tem papel fundamental para o mecanismo da reação de PROX-CO, pois além da função de suporte também possui função direta na atividade catalítica^[46,62,63].

2.5. Mecanismo da reação de PROX-CO

O mecanismo da oxidação de monóxido de carbono é dependente do tipo de catalisador empregado. O mecanismo reacional sobre metais nobres suportados em óxidos não redutíveis, por exemplo, seguem o mecanismo competitivo de Langmuir–Hinshelwood^[46,62,64] Contudo, quando o catalisador é composto por um metal nobre suportado em óxidos redutíveis, o mecanismo da PROX-CO pode ocorrer tanto pelo modelo Langmuir–Hinshelwood quanto pelo modelo Mars-van Krevelen, como observado na Figura 11, que apresenta os esquemas dos dois mecanismos sobre um catalisador de platina sobre óxido de cério^[62].

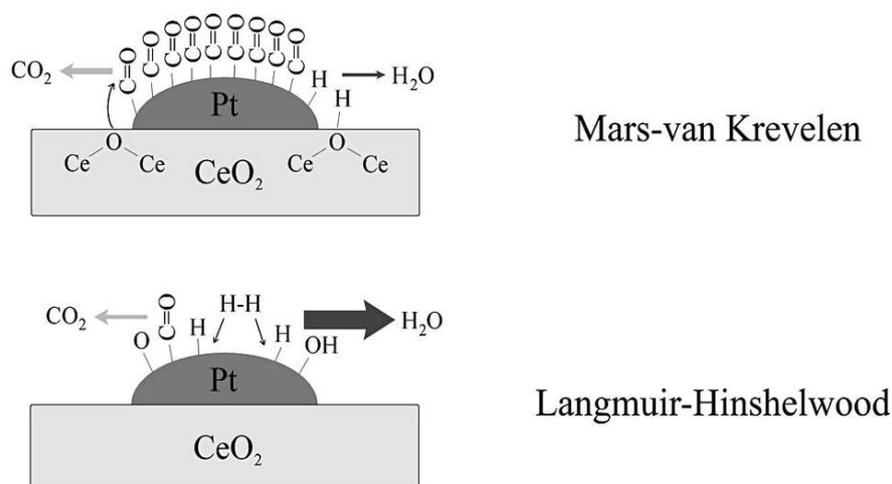
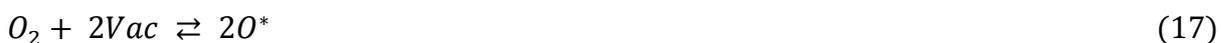


Figura 11: Representação dos modelos de Mars-van Krevelen e Langmuir-Hinshelwood para catalisadores de metal nobre sobre óxidos redutíveis^[62].

No mecanismo que segue o modelo Langmuir–Hinshelwood as espécies que participam do mecanismo são somente as espécies gasosas adsorvidas no catalisador^[62]. Os componentes presentes na mistura reacional da PROX-CO adsorvem sobre catalisador e então reagem, como representado nas Equações 7-13, onde M é o sítio metálico. Dependendo da faixa de temperatura e da natureza do metal, há um maior favorecimento pela adsorção de CO do que H₂, favorecendo assim mais a oxidação do CO do que a oxidação do H₂, sendo este o objetivo da PROX-CO.



Para os catalisadores de metais nobres suportados em óxidos redutíveis o mecanismo proposto ocorre através dos dois modelos, o modelo de Langmuir–Hinshelwood e o modelo Mars-van Krevelen^[62]. Enquanto o modelo de Langmuir–Hinshelwood a reação ocorre somente com espécies adsorvidas, o modelo de Mars-van Krevelen a reação de oxidação ocorre com a participação de oxigênio proveniente da rede do óxido redutível, como é representado nas Equações 14-17. Os dois mecanismos ocorrem paralelamente, um somente sobre a fase metálica (Langmuir–Hinshelwood) e o outro sobre o metal e o óxido redutível (Mars-van Krevelen). As espécies adsorvidas na superfície do óxido são oxidadas pelo oxigênio da rede, formando assim uma vacância (Vac) na estrutura do óxido. A vacância também pode ser formada devido a um spillover de oxigênio do suporte para o metal. Neste mecanismo ocorre a reoxidação do suporte, através da adsorção do O₂ gasoso da mistura reacional para reconstruir a rede do óxido. O mecanismo de Mars-van Krevelen é o responsável pela maior atividade dos catalisadores com suportes redutíveis na reação de PROX-CO quando comparados com os suportes não redutíveis.



2.6. Métodos de síntese de catalisadores para a reação de PROX-CO

O controle da atividade e da seletividade na reação de PROX-CO de catalisadores de metais nobres suportados em óxidos metálicos se dá basicamente através de três principais fatores: i) dispersão do metal no suporte; ii) interação do metal com o suporte e iii) escolha do suporte adequado.

Os principais métodos de síntese de metais suportados na literatura são os métodos de impregnação úmida e deposição-precipitação^[62,65-68]. Salvatore e colaboradores^[27] estudaram os métodos de coprecipitação e deposição-precipitação na síntese de catalisadores de Au e Cu suportados em céria. Foi observado que o método de preparo afeta expressivamente a atividade catalítica dos catalisadores Au/CeO₂ e Cu/CeO₂ na reação PROX-CO. O método de deposição-precipitação originou catalisadores de Au mais ativos do que o método de coprecipitação, e para catalisadores de Cu o comportamento foi inverso.

Avgouropoulos e colaboradores^[69] também estudou a influência dos métodos de preparo de catalisadores de Cu suportados em céria. Os métodos estudados foram co-precipitação, combustão de nitratos-uréia, citrato hidrotérmico e impregnação úmida. Na reação de PROX-CO as amostras preparadas a partir do método de combustão de nitrato-ureia e o método citrato hidrotérmico apresentaram melhor desempenho catalítico. As amostras preparadas pelos métodos de co-precipitação e impregnação úmida apresentaram uma baixa atividade catalítica na reação de PROX-CO.

Estes métodos convencionais são de simples implementação, mas os catalisadores obtidos apresentam, de maneira geral, uma baixa dispersão e fraca interação metal-suporte. Para aumentar a dispersão e interação metal-suporte, métodos de síntese não convencionais, tais como o método de ancoramento de precursores organometálicos^[70-72], impregnação de nanopartículas^[73] e síntese de nanopartículas recobertas com uma casca de óxido (caroço-casca metal-suporte) têm sido explorados^[74,75].

O método de formação de estrutura caroço-casca tem como objetivo principal obter catalisadores com uma maior interação metal-suporte e uma maior resistência à sinterização. Este método pode ser realizado através da síntese sol-gel do óxido sobre o núcleo metálico^[74], onde primeiramente prepara-se a nanopartícula metálica na presença de um surfactante e posteriormente o suporte é sintetizado em volta na

nanopartícula como pode ser observado na Figura 12. Também pode ser realizada síntese da estrutura carço-casca para catalisadores de platina-céria através de microemulsão^[75]. Dentre os vários métodos destaca-se o método de síntese por tratamento hidrotérmico assistido por glicose, pois toda a síntese ocorre em uma única etapa^[14].

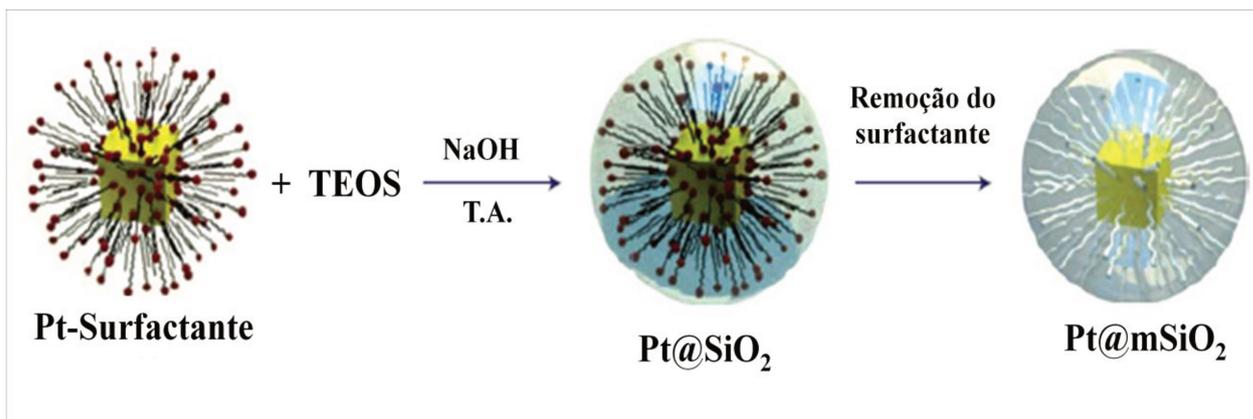


Figura 12: Representação esquemática para a síntese de uma estrutura casca-carço através de síntese sol-gel^[74].

2.6.1. Método hidrotérmico assistido por glicose

A síntese dos catalisadores através do método hidrotérmico assistido por glicose busca uma maior interação metal-suporte, visto que esta é de grande importância para as propriedades catalíticas do material produzido e também tem como objetivo a obtenção de um suporte com uma alta área superficial específica. Neste método de síntese os precursores metálicos e do óxido são tratados hidrotérmicamente em conjunto com glicose, formando um material composto de carbono, metal e óxido/hidróxido. A glicose tem papel importante para a formação desta estrutura, pois ela é responsável pela formação da estrutura carbônica que será eliminada posteriormente, levando à formação de mesoporos e a um aumento significativo da área superficial específica da céria. Durante o tratamento hidrotérmico ocorre à polimerização da glicose^[14], e dentro dessa matriz carbônica é que os núcleos do óxido serão formados e o metal depositado, como pode ser observado na Figura 13.

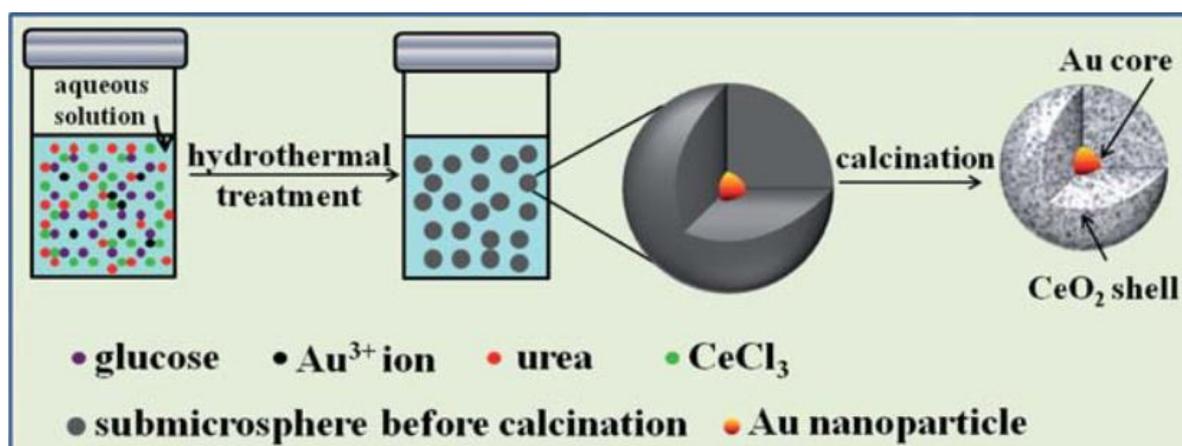


Figura 13: Representação esquemática para síntese de uma estrutura caroço-casca através do método hidrotérmico assistida por glicose^[14].

Após a síntese hidrotérmica, o sólido formado por sub-microesferas de carbono impregnadas com o metal e o óxido é calcinado para a eliminação da matriz carbônica e formação da fase cristalina do óxido e do catalisador propriamente dito. A calcinação é uma etapa crítica visto que é nela que será formada a estrutura porosa do catalisador, a partir da agregação de nanopartículas do óxido, com a fase metálica impregnada nestas esferas. A mesoporosidade interparticular será responsável pelo acesso dos reagentes à fase metálica.

A glicose possui funções importantes neste método de síntese, a primeira é dar a forma esférica as partículas do catalisador, favorecida pela polimerização que ocorre através da reação entre os grupos -OH (Figura 14A) e posterior carbonização, que leva a formação das esferas carbônicas com o precursor do óxido dispersa no seu interior^[14,76] (Figure 14C). A síntese sem a presença de glicose no meio ocasiona à formação de um sólido sem estrutura definida (Figura 14B). A glicose também tem o papel de reduzir o precursor metálico no meio reacional; a glicose é um agente redutor fraco, mas em condição hidrotérmica mostrou capacidade de reduzir metais nobres. Por exemplo, a glicose vem sendo usada como agente redutor na síntese de nanopartículas de ouro e platina, sendo mais utilizado em ouro, pois em temperatura ambiente tem capacidade para reduzir o precursor de ouro^[77-80].

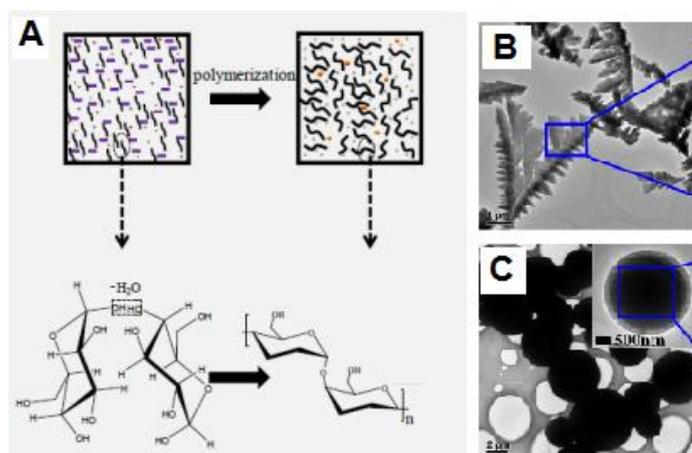


Figura 14: Representação da polimerização da glicose (A); microscopia do óxido de cério obtido por síntese hidrotérmica sem a presença da glicose (B) e na presença (C)^[14].

O método hidrotérmico assistido por glicose também é utilizado para a síntese de óxidos metálicos com uma estrutura oca. Os óxidos sintetizados por este método possuem uma elevada área superficial específica, mesoporosidade e são geralmente utilizados como suportes catalíticos. A síntese de óxidos com estrutura oca por este método diferencia-se do método anterior pois a formação das esferas de carbono a partir da glicose e a formação do óxido ocorrem em duas etapas distintas. Primeiramente, sintetizam-se as microesferas de carbono que contêm vários agrupamentos $-OH$ na sua superfície. É feita a impregnação do precursor do óxido, ocorrendo à formação do óxido somente na superfície das esferas de carbono. Finalmente, uma etapa de calcinação é realizada para eliminar a matriz carbônica. Estas etapas são representadas na Figura 15, que exemplifica a síntese CeO_2 com estrutura oca^[81].

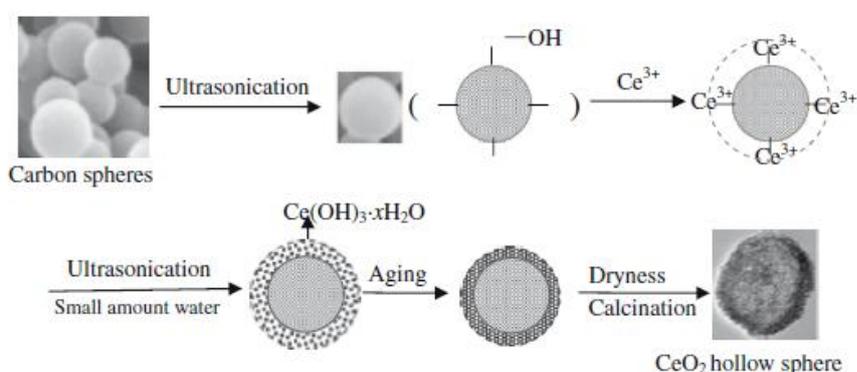


Figura 15: Representação da síntese de um óxido com uma estrutura oca (*hollow*), através da síntese das esferas de carbono^[81].

Este caminho de síntese é um método robusto para produção de catalisadores e que busca a formação de estruturas não convencionais como a estrutura caroço-casca. Entretanto não foi encontrado na literatura a aplicação deste método de síntese para catalisadores de platina em céria e também não há estudos sistemáticos das condições de calcinação das amostras produzidas pelo método hidrotérmico assistido por glicose. Outro fato é que os catalisadores de ouro em céria produzidos pelo método hidrotérmico assistido por glicose ^[14] são aplicados a reação de oxidação de CO, uma reação simples quando comparada com a reação de oxidação preferencial de CO. Com isto, este trabalho buscar preencher lacunas no estudos de catalisadores de platina em céria aplicados na reação de PROX-CO, utilizados catalisadores sintetizados por este recente método de síntese hidrotérmico na presença da glicose.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. Procedência dos Materiais Utilizados

As características e a procedência dos reagentes empregados na preparação dos catalisadores de Pt em CeO₂ são descritas na Tabela 3.

Tabela 3: Características e procedência dos reagentes empregados na preparação dos catalisadores de Pt suportado em CeO₂.

Nome	Fórmula	Fabricante	Pureza (%)
Cloreto de cério heptahidratado	CeCl ₃ .7H ₂ O	Sigma-Aldrich	99,9
Tetracloroplatinato de potássio	K ₂ PtCl ₄	Sigma-Aldrich	99,9
Glicose	C ₆ H ₁₂ O ₆	Sigma-Aldrich	>99.9
Ureia	CH ₄ N ₂ O	Synth	>99
Brometo de cetiltrimetilamônio	C ₁₉ H ₄₂ NBr	Sigma-Aldrich	>99.9
Borohidreto de sódio	NaBH ₄	Sigma-Aldrich	>98

3.2. Nomenclatura das Amostras

Neste trabalho foram obtidas amostras de platina em céria sintetizadas a partir do método hidrotérmico assistido por glicose^[14]. Por este método, geram-se inicialmente amostras contendo matriz carbônica e, após a calcinação, as amostras livres do carbono na sua composição. Utilizaram-se dois precursores de platina para a síntese das amostras: um sal de platina (K₂PtCl₄) e nanopartículas de platina previamente sintetizadas (npPt); também foram sintetizadas a céria pura, sem a presença da platina, e uma amostra por impregnação úmida. A nomenclatura das amostras geradas neste trabalho e sua composição estão apresentadas na Tabela 4.

Tabela 4: Nomenclatura e composição das amostras produzidas no trabalho.

Amostras	Composição	Descrição
C-CeO ₂	Carbono e óxido de cério	Amostra antes da calcinação
CeO ₂	Óxido de cério	Amostra depois da calcinação
C-Pt@Ce	Carbono, platina e óxido de cério	Amostra antes da calcinação
Pt@Ce	Platina e óxido de cério	Amostra depois da calcinação
C-npPt@Ce	Carbono, np* de platina e óxido de cério	Amostra antes da calcinação
npPt@Ce	Np* de platina e óxido de cério	Amostra depois da calcinação
Pt-Ce	Platina e óxido de cério	Amostra depois da calcinação

*nanopartículas

3.3. Síntese dos Catalisadores

Foram sintetizados dois grupos de catalisadores, um grupo no qual o precursor de platina (K₂PtCl₄) foi adicionado diretamente na autoclave contendo o precursor de cério e do carvão e levado ao tratamento hidrotérmico e o outro grupo onde foi realizada a síntese de npPt^[74] que foram adicionadas à mistura reacional e então levadas ao tratamento hidrotérmico. Também foi sintetizada uma amostra na qual produziu-se a céria pura pelo método hidrotérmico e o catalisador de platina é gerado pela impregnação úmida do sal de Pt.

3.3.1. Catalisadores Pt@Ce a partir do sal de platina

Foram preparadas duas soluções: a primeira, formada por 2,8 g de glicose, 45 g de água e 1,35 mL de uma solução 10 mmol.L⁻¹ do precursor de platina (K₂PtCl₄), foi deixada sob agitação durante 15 min; a segunda solução, preparada adicionando-se 0,66 g de ureia, 0,525 g do precursor do cério (CeCl₃) e 26 g de água, foi mantida sob agitação durante 15 min. Posteriormente, a solução do precursor de cério foi adicionada gota-a-gota sobre a solução do precursor de platina sob agitação e a solução final foi deixada sob agitação por mais 15 min. A solução final foi transferida para uma autoclave revestida de teflon de 100 mL que foi mantida a 160 °C por 20 h. Após o tratamento hidrotérmico a autoclave foi esfriada e o sólido

final foi separado por filtração a vácuo. O sólido foi seco em estufa a 100 °C por 12 h e calcinado em fluxo de ar sintético a 600 °C com uma rampa de 1°C.min⁻¹.

3.3.2. Catalisadores npPt@Ce a partir de nanopartículas de platina

Primeiramente foram sintetizadas as nanopartículas de platina coloidais, seguindo o método descrito por Joo e colaboradores^[74]. Em um balão de 5 mL foram adicionados 5 mL de uma solução aquosa do precursor de platina (K₂PtCl₄, 10 mmol.L⁻¹), 12,5 mL do surfactante brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB, 400 mmol.L⁻¹) e 29,5 mL de água. A solução resultante foi mantida sob agitação por 10 min à temperatura ambiente e então aquecida até 50 °C, tendo sido mantida nessa temperatura por 20 min. Após esse período, adicionou-se, gota à gota, 3 mL de uma solução aquosa de NaBH₄ (500 mmol.L⁻¹) à 0 °C. O balão foi fechado com um septo contendo uma agulha e mantido sob agitação por 20 min. Depois deste período, a agulha foi retirada e a agitação continuada a 50 °C por 15 h. A solução foi centrifugada uma vez a 4000 rpm por 30 min, e o precipitado descartado. O sobrenadante contendo as nanopartículas de platina foi utilizado na síntese hidrotérmica, conforme descrito anteriormente.

3.3.3. Catalisadores Pt-Ce por impregnação úmida

Primeiramente, o suporte de CeO₂ foi preparado pelo método hidrotérmico na presença de glicose, seguindo o mesmo procedimento descrito anteriormente, porém na ausência da Pt. O catalisador de Pt-Ce foi preparado por impregnação úmida. Foi adicionado 1,35 mL de uma solução 10 mmol.L⁻¹ de K₂PtCl₄ ao suporte de CeO₂, o material foi seco a 100 °C durante 12 h, calcinado em fluxo de ar sintético a 500 °C por 2 h, com uma rampa de 10°C.min⁻¹.

3.4. Caracterização dos Catalisadores

As amostras obtidas foram caracterizadas por difração de raios X (XRD), análise termogravimétrica (TG), microscopia eletrônica de varredura (SEM) e transmissão (TEM), análise textural por adsorção e dessorção de nitrogênio,

espectroscopia na região do infravermelho por refletância total atenuada (FTIR), espectroscopia de fluorescência de raios X (XRF), espectroscopia no ultravioleta-visível por refletância difusa (UV-Vis), espectroscopia de absorção de raios X (XAS), redução a temperatura programada (TPR) e dessorção a temperatura programada de CO através de espectroscopia de infravermelho por refletância difusa (DRIFT-CO).

3.4.1. Difração de Raios X

A formação da estrutura cristalina nas amostras foi investigada através dos experimentos de difração de raios X (XRD). Os padrões de difração foram obtidos com um difratômetro da marca Shimadzu modelo XDR7000 com radiação $K\alpha$ do cobre, utilizando voltagem padrão de 40 kV e 30 mA; o equipamento foi operado na faixa de varredura 2θ de 20 a 90 ° e com a velocidade do goniômetro de 2,0 °.min⁻¹.

Através desses resultados, foi determinado o tamanho médio do domínio cristalino a partir da equação de Scherrer^[82], mostrada na Equação 18.

$$T(\text{XRD}) = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos(\theta)} \quad (18)$$

em que:

- T(XRD) é o tamanho médio do domínio cristalino;
- K é a constante de proporcionalidade dependente da forma das partículas (geralmente se considera partículas esféricas, com valor da constante igual a 0,94);
- λ é o comprimento de onda da radiação (nm);
- β é a largura a meia altura do pico de difração (rad);
- θ é o ângulo de difração.

3.4.2. Análise Termogravimétrica

O comportamento térmico das amostras antes da calcinação foi acompanhado através de análise termogravimétrica (TG). Os perfis de perda de massa em função da temperatura foram adquiridos no equipamento da marca TA Instruments modelo SDT-Q600. Para a análise foram utilizadas aproximadamente 5 mg de amostra, que foi aquecida numa rampa de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ até $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ em fluxo de ar sintético de $100\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$.

3.4.3. Microscopia Eletrônica

As imagens das amostras antes da calcinação foram obtidas por microscopia por varredura (SEM) no equipamento FEI QUANT, operando a 30 kV e detecção por elétrons secundários. As imagens após a calcinação foram obtidas por microscopia eletrônica por transmissão (TEM) no TEM-MSJ JEOL 2100 operando a 200 kV. O mapeamento químico foi realizado no microscópio de transmissão da JEOL modelo JEM 2100 FEG-TEM equipado com canhão por emissão de campo operando a 200 kV, e um detector de EDS da Oxford operado no modo STEM, onde foi utilizada uma sonda de elétrons de 1,0 nm e comprimento de câmera de 12 cm. Os microscópios eletrônicos utilizados nas análises estão disponíveis no Laboratório Nacional de Nanotecnologia-LNNano.

3.4.4. Análise Textural por Adsorção de Nitrogênio

Nas medidas de adsorção/dessorção de nitrogênio utilizou-se um equipamento da Micromeritics, modelo ASAP 2020. Antes da realização da análise, aproximadamente 0,20 g de amostra foi aquecida sob fluxo de nitrogênio a $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 2 h.

As áreas superficiais específicas foram calculadas usando o método B.E.T. (Brunauer-Emmett-Teller)^[83]. A determinação do volume e diâmetro médio de mesoporos foi calculada utilizando-se o método B.J.H. (Barrett-Joyner-Halenda), empregando o ramo de dessorção.

3.4.5. Espectrofotometria na região do infravermelho

A remoção do matriz carbônica foi acompanhada através da espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) das amostras antes e após a calcinação. Os experimentos foram coletados no espectrofotômetro de absorção IV da marca Agilent e modelo CARY 630 FTIR, através do acessório de refletância total atenuada (ATR). Em cada espectro obtido foram realizadas 32 varreduras na região entre 400 e 4000 cm^{-1} com uma resolução de 4,0 cm^{-1} .

3.5.6. Espectroscopia de Fluorescência de raios X

A quantificação da platina nas amostras foi realizada utilizando o equipamento de fluorescência de raios X da marca Shimadzu modelo XRF 1800 com fonte de rádio. As amostras foram analisadas em forma de pastilhas para obter uma melhor homogeneidade da superfície de análise.

3.4.7. Espectrofotometria na região do ultravioleta-visível

Através da espectroscopia UV-Vis por refletância difusa foram obtidas informações sobre o estado de oxidação da platina nos catalisadores. Os espectros foram coletados usando o suporte (CeO_2) como referência. Também foi obtido o espectro do catalisador, coletando-o usando BaSO_4 como branco. Os espectros de UV-Vis por refletância difusa foram adquiridos no espectrofotômetro de absorção UV-Vis da marca Agilent e modelo Cary 5000.

3.4.8. Espectroscopia de absorção de raios X

As medidas de XANES (*X-ray absorption near edge structure*) na borda L_3 -Ce foram realizadas na linha de luz XAFS1 no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) e as medidas de XANES e EXAFS (*Extended X-ray Absorption Fine Structure*) *in situ* na borda L_3 -Pt durante a etapa de redução das amostras Pt@Ce, npPt@Ce e Pt-Ce foram realizadas na linha de luz XAFS2 no LNLS, no modo de fluorescência. As amostras foram submetidas a um fluxo de H_2 (5% em He) de 50 °C até 400 °C, com uma rampa de 10 °C.min⁻¹. Através do método de análise de combinação linear dos espectros de XANES, utilizando como espectros padrões Pt e

PtO₂, foi possível estimar a variação da porcentagem de platina metálica e óxido na faixa de temperatura estudada. A partir das análises de EXAFS, o diâmetro da nanopartícula (Equação 19) foi calculado utilizando o modelo proposto por Calvin e colaboradores^[84] que aproxima o formato da partícula para o formato esférico; nesse modelo o raio da nanopartícula (R) é relacionado com a distância interatômica (r), número de coordenação da primeira esfera de coordenação (N_{1°esf}).

$$N_{1°esf} = [1 - 3/4(r/R) + 1/16(r/R)^3].12 \quad (19)$$

A dispersão metálica (*D*) foi estimada considerando partículas metálicas esféricas, e utilizando as Equações 20, 21 e 22 em que *n* é o número total de átomos na nanopartícula e *N* é número de átomos na superfície, *d* é o diâmetro do átomo (Platina = 2,76 Å), *D* é o diâmetro da nanopartícula.

$$n = D^3/d^3 \quad (20)$$

$$N = 4.D^2/d^2 \quad (21)$$

$$Di = N/n . 100 \quad (22)$$

3.4.9. Redução à temperatura programada

O perfil de consumo de H₂ durante a redução à temperatura programada (TPR) das amostras calcinadas foi obtido no equipamento da Micromeritics modelo AutoChem 2920, equipado com um detector do tipo TCD (*Thermal Conductivity Detector*). Foram utilizadas 30 mg de amostra, colocadas em um reator de quartzo. Antes das medidas de TPR a amostra foi pré-tratada, aquecendo-a sob fluxo de N₂ até 200 °C e permanecendo nesta temperatura por 1 h. Após o pré-tratamento, a amostra foi resfriada até 50 °C e o N₂ foi trocado por H₂, seguido pelo aquecimento até 1000 °C com uma rampa de 10 °C.min⁻¹. O H₂ foi quantificado utilizando uma curva de calibração no qual foi construída utilizando CuO₂ como amostra padrão. Este cálculo foi feito a partir do consumo de H₂, relacionando com a área dos picos, a relação H₂/área foi feita por uma curva de calibração obtida pela redução de

diferentes quantidades de CuO. Estas análises foram realizadas no Laboratório de Catálise (LabCat) da Universidade Federal de São Carlos.

3.4.10. Dessorção a temperatura programada de CO

A dessorção de CO foi acompanhada por espectroscopia de infravermelho por refletância difusa (DRIFT-CO). O espectrômetro utilizado foi o Thermo Nicolet 4700 Nexus equipado com um detector do tipo MCT e com a célula de reação Spectra Tech com janela de CaF₂ (DRIFT HTHV cell). Em cada espectro obtido foram realizadas 64 varreduras com uma resolução de 4,0 cm⁻¹. As amostras foram previamente reduzidas *in situ* sob fluxo de H₂ sendo aquecidas até 400 °C com rampa de 10 °C.min⁻¹, permanecendo nesta temperatura por 1 h. Após a redução, as amostras foram resfriadas até 30 °C. A adsorção do CO foi feita em pulsos de 1 s com pressão parcial de CO de 10 torr sob fluxo N₂. Foram realizados 4 pulsos em todas as amostras com o tempo entre os pulsos de 9 min. As medidas de dessorção a temperatura programada (TPD) foram feitas sob fluxo de N₂. Primeiramente, a amostra foi aquecida a 50 °C e mantida nesta temperatura por 5 min; após esse tempo foi coletado o espectro de infravermelho. Repetiu-se este procedimento subindo a temperatura com um incremento de 25 °C até 200 °C. Estas análises foram realizadas no Laboratório de Catálise (LabCat) da Universidade Federal de São Carlos.

3.5. Avaliação catalítica

3.5.1. Avaliação em reator integral

A reação de PROX-CO foi realizada utilizando composição da alimentação de entrada de 1 % CO, 0,5-2 % O₂, 70 % H₂ e He de balanço; também foram realizados testes com a adição de CO₂ e H₂O. O fluxo dos gases foi controlado por reguladores eletrônicos de fluxo da marca MKS, calibrados com o gás de uso através de bolhometro. Para as reações foram utilizados 50 mg de catalisador e 150 mg de diluente (quartzo) em um fluxo total de alimentação gasosa de 100 mL.min⁻¹ em um reator tubular de quartzo com diâmetro de 12 mm. Antes da reação, o catalisador foi

reduzido *in situ* sob um fluxo de 30 mL.min⁻¹ de H₂ a 400 °C por 1 h, resfriando sob fluxo de H₂ até a temperatura ambiente, onde trocou-se o fluxo de H₂ pela mistura da reação. Também foram realizados testes catalíticos sem pré-tratamento redutivo. As conversões (*X*) de CO e O₂ e seletividade (*S*) a CO₂ e excesso de O₂ (*λ*) foram calculadas através das Equações 23, 24, 25 e 26 respectivamente.

$$X_{CO} = \frac{CO_{entrada} - CO_{saida}}{CO_{entrada}} \cdot 100 \quad (23)$$

$$X_{O_2} = \frac{O_2_{entrada} - O_2_{saida}}{O_2_{entrada}} \cdot 100 \quad (24)$$

$$S_{CO_2} = \frac{1}{\lambda} \cdot \frac{X_{CO}}{X_{O_2}} \cdot 100 \quad (25)$$

$$\lambda_{O_2} = 2 \cdot \frac{O_2_{entrada}}{CO_{entrada}} \quad (26)$$

A mistura gasosa na saída da reação de PROX-CO foi analisada em um cromatógrafo a gás da marca Agilent modelo 7890A equipado com duas colunas capilares, uma coluna HP-Plot Q, que é responsável por separar o CO₂ da mistura gasosa, e outra coluna HP-Plot MoleSieve, que é responsável por separar O₂, N₂, CO e H₂. O cromatógrafo também é equipado com detector de condutibilidade térmica (TCD-*thermal conductivity detector*), utilizando hélio como gás de arraste.

3.5.2. Avaliação em reator diferencial

Para a realização dos cálculos cinéticos, os experimentos catalíticos foram realizados considerando o reator diferencial, sendo a conversão de CO menor que 10 %. Todos os experimentos foram realizados com massa do leito catalítico de 200 mg, sendo 10 mg do catalisador e 190 mg de diluente (quartzo) e fluxo total de 100 mL.min⁻¹ e a pressão atmosférica (1 atm).

A taxa de reação para a oxidação do CO (*r_{co}*) em condições de PROX-CO foi calculada usando a Equação 27 em que a *X_{co}* é a conversão de CO, *W_{co}* é fluxo molar do CO e *m_{cat}* é a massa do catalisador.

$$r_{\text{CO}} = X_{\text{CO}} \cdot W_{\text{CO}}/m_{\text{cat}} \quad (27)$$

3.5.2.1. Ordens de reação

Para encontrar as ordens de reação foi utilizada a lei de potências apresentada na Equação 28, em que r_{CO} é a taxa de reação para CO, k é a constante cinética, a e b são as ordens de reação para o CO e O_2 , respectivamente, e P_{CO} e P_{O_2} são as pressões de CO e O_2 , respectivamente.

$$r_{\text{CO}} = k \cdot P_{\text{CO}}^a \cdot P_{\text{O}_2}^b \quad (28)$$

Para estimar as ordens de reação os experimentos foram realizados em patamar de temperatura. A ordem de reação do CO (O_2) foi encontrada variando-se o fluxo de CO (O_2) e mantendo-se o fluxo de O_2 (CO) constante (Tabela 5). Com os dados experimentais construiu-se o gráfico logarítmico da taxa de conversão em função da pressão parcial para cada um dos gases, sendo o coeficiente angular da equação da reta igual a ordem de reação correspondente.

Tabela 5: Fluxos de O_2 e CO e excesso de O_2 (λ_{O_2}) utilizados para encontrar as ordens de reação.

O_2 (mL.min ⁻¹)	CO (mL.min ⁻¹)	λ_{O_2}
1	0,5	4
1	0,7	2,8
1	1	2
1	1,5	1,3
1	2	1
1	2,5	0,7
2,5	1	5
2	1	4
1,5	1	3
0,7	1	1,4
0,5	1	1

3.5.2.2. Energia de ativação aparente

Para o cálculo da energia de ativação aparente usou-se a equação de Arrhenius (Equação 29), no qual k é a constante cinética, A é fator pré-exponencial de Arrhenius, E_a é a energia de ativação aparente, R é constante real dos gases e T é a temperatura.

$$k = A \cdot e^{-E_a/RT} \quad (29)$$

Substituindo a equação de Arrhenius na equação de lei de potências tem-se a Equação 30. Fazendo o gráfico de $-\ln r_{co}$ em função de $1/T$, pode encontrar a energia de ativação aparente a partir do coeficiente angular da reta deste gráfico, que será igual energia de ativação aparente dividida pela constante real dos gases (E_a/R).

$$r_{co} = A \cdot e^{-E_a/RT} \cdot P_{co}^a \cdot P_{o_2}^b \quad (30)$$

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Síntese das Nanopartículas de Platina

Como descrito no procedimento experimental, antes de realizar a síntese dos catalisadores foi realizada a síntese das nanopartículas de platina, que foram empregas em uma das amostras estudadas neste trabalho. As nanopartículas foram sintetizadas utilizando o método coloidal descrito da literatura^[74] e sua síntese foi acompanhada por UV/Vis e as nanopartículas caracterizadas por XRD e TEM.

A Figura 16a apresenta os espectros de UV/Vis dos precursores e das nanopartículas. Pode-se observar na Figura 16a que a solução aquosa do precursor (K_2PtCl_4) apresenta uma banda em 215 nm. Ao adicionar o CTAB, a banda em 215 nm desaparece e aparece uma banda próxima a 270 nm, característica do complexo $[CTA][PtBr_4]$ que é o verdadeiro precursor da nanopartículas^[85]. Após a redução pelo boro-hidreto de sódio ocorre a mudança da coloração da solução de amarelo para marrom escuro com o decréscimo das bandas dos precursores, indicando que houve a formação das nanopartículas de platina. Os difratogramas de raios X das nanopartículas e do padrão de platina são apresentados na Figura 16b. Pode-se observar que na Figura 16b que os picos das nanopartículas coincidem com os padrões, referente à estrutura cristalina da platina que é cúbica de face centrada. Também é possível através dos dados fornecidos pela difratograma estimar o tamanho médio do domínio cristalino, que para estas nanopartículas foi de 9,0 nm.

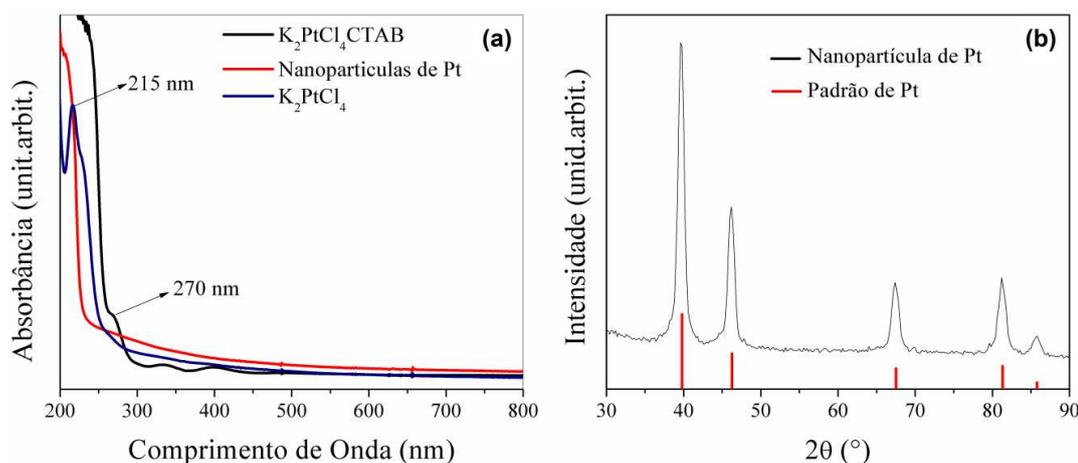


Figura 16: Espectro de UV/Vis dos precursores e das nanopartículas (a). Difratogramas de raios X das nanopartículas e do padrão de platina (b).

Através de microscopia eletrônica de transmissão, Figura 17, nota-se que as nanopartículas são facetadas, com morfologia do cuboctaedro, estando de acordo com o trabalho de Lee e colaboradores^[86] que estudaram o controle de morfologia em nanopartículas de platina. O histograma para estas nanopartículas pode ser observado na Figura 17b, onde a maioria das nanopartículas de platina apresenta diâmetro entre 12 a 15 nm, tendo uma média de 13 ± 1 nm. Esta medida de tamanho está próxima ao tamanho médio calculado pela equação de Scherrer.

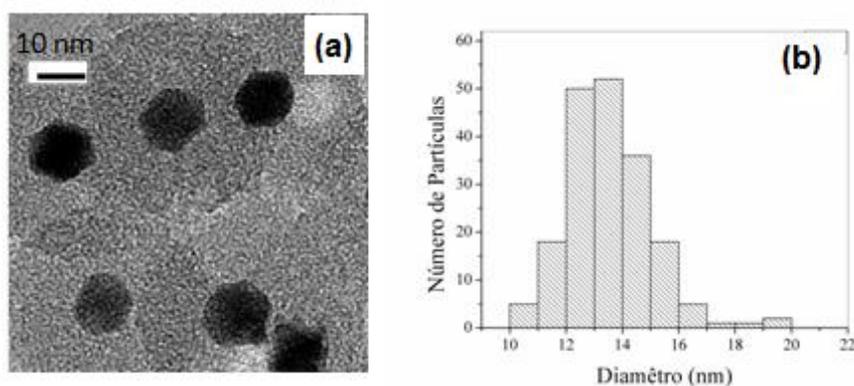


Figura 17: Micrografias das nanopartículas de Pt (a) e histograma do diâmetro de partícula para uma contagem de 200 partículas (b).

Com a síntese de nanopartículas realizada e caracterizada quanto ao seu tamanho e morfologia, elas foram empregadas como o precursor metálico na produção do catalisador npPPt@Ce, que será caracterizado e avaliado na reação de PROX-CO no decorrer do trabalho.

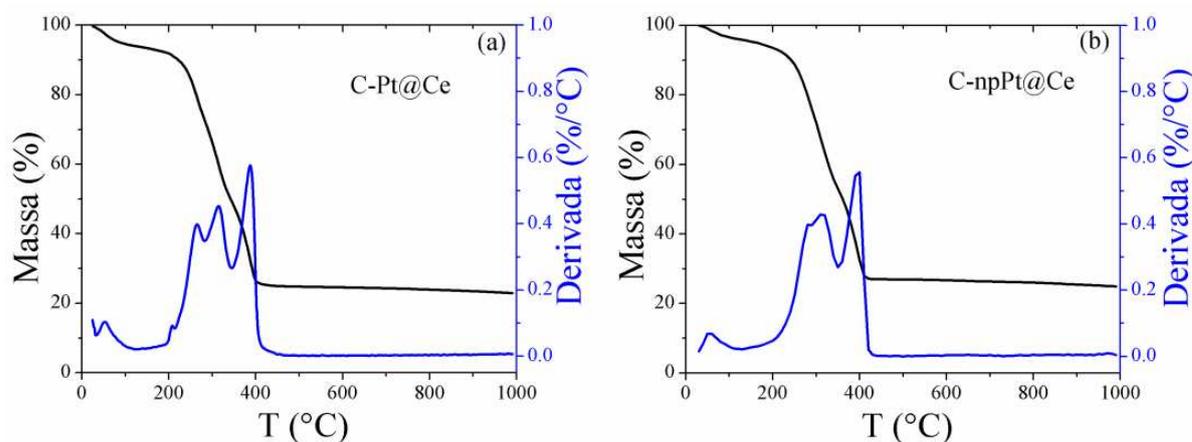
4.2. Estudo do tempo e temperatura de calcinação

Visto a importância da etapa de calcinação na formação da estrutura porosa da CeO_2 foi realizado um estudo paralelo sobre a influência do tempo e temperatura de calcinação nas propriedades estruturais e catalíticas. Este estudo foi realizado na amostra Pt@Ce, que foi submetida a diferentes temperaturas de calcinação (250, 350, 450 e 600 °C) com o tempo em cada temperatura de 0 e 6 h. Foi possível observar que a temperatura de 250 °C não é possível eliminar toda a matriz carbônica sendo esta temperatura descartada para os demais estudos. As demais temperaturas produziram amostras com propriedades estruturais e texturais da CeO_2

diferentes. Porém o comportamento na reação catalítica foram semelhantes para as amostras testadas indicando que a temperatura e o tempo de calcinação estudadas não influenciou nas propriedades catalíticas para a reação de PROX-CO. Os resultados completos podem ser observados no artigo “Pt-CeO₂ Catalysts Synthesized by Glucose Assisted Hydrothermal Method: Impact of Calcination Parameters on the Structural Properties and Catalytic Performance in PROX-CO” , D.R. Carvalho, I.B. Aragao, D. Zanchet, aceito para publicação na revista *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, apresentando no Anexo.

4.3. Caracterização dos catalisadores

Conforme descrito anteriormente, após a síntese o material obtido é composto pela matriz carbônica, núcleos de óxido e íons (ou Nps) de Pt dispersos. Nos perfis de perda de massa das amostras C-Pt@Ce, C-npPt@Ce e C-CeO₂ até 1000 °C (Figura 18) pode ser observada uma primeira perda de massa abaixo de 100 °C, referente à eliminação de água, e outra região de perda de massa na faixa de temperatura de 200-400 °C, devido à eliminação da matriz carbônica. Cerca de 70-80 % da massa de cada amostra é eliminada neste processo. Também pode ser observado que as três amostras apresentam perdas nas mesmas faixas de temperatura, indicando que a presença da platina nas amostras C-Pt@Ce e C-npPt@Ce e do agente protetor das nanopartículas na amostra C-npPt@Ce tem efeito desprezível na temperatura de eliminação da matriz carbônica.



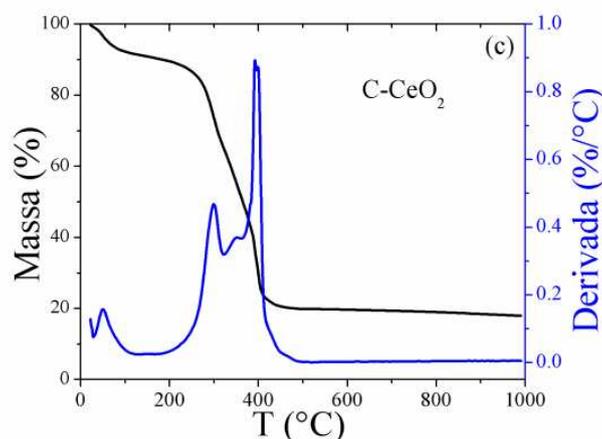


Figura 18: Perfil de perda de massa e primeira derivada da perda de massa dos materiais sintetizados: (a) C-Pt@Ce, (b) C-npPt@Ce e (c) C-CeO₂.

Tendo em vista o mecanismo de formação das esferas de carbono à partir da glicose^[87], em que a superfície da esfera é formada por glicose polimerizada que contém grupos hidroxilas (-OH) e carbonil (-C=O) e o interior da esfera formada por grupos aromáticos, é possível propor que os dois eventos de perda de massa entre 200-350°C são referentes à perda dos grupos superficiais e quebra do polissacarídeo, seguido pelo evento em 400 °C, devido à eliminação do núcleo aromático das esferas. Se comparamos o material produzido neste trabalho com os óxidos com estrutura oca (CeO₂, TiO₂, CoO e NiO) sintetizados usando esferas de carbono como molde^[76], a faixa de temperatura de perda de massa devido à eliminação da matriz carbônica ocorre em temperatura mais baixa. Esta diferença na temperatura de eliminação da matriz carbônica quando comparamos o óxido com uma estrutura de esfera maciça (nosso trabalho) e o óxido com uma estrutura oca^[76] se deve a distribuição dos núcleos do óxido na matriz carbônica. Os núcleos do óxido favorecem a oxidação da matriz carbônica, como na estrutura de esfera maciça há uma distribuição dos núcleos do óxido por todo volume da esfera de carbono isso irá favorecer a eliminação da matriz carbônica.

Foram realizadas análises de FTIR das amostras antes e depois da calcinação. Os espectros das amostras antes de calcinar apresentam as bandas referentes à matriz carbônica e a amostra contendo npPt também apresenta as bandas referente ao protetor CTAB, como pode ser visto na Figura 19.

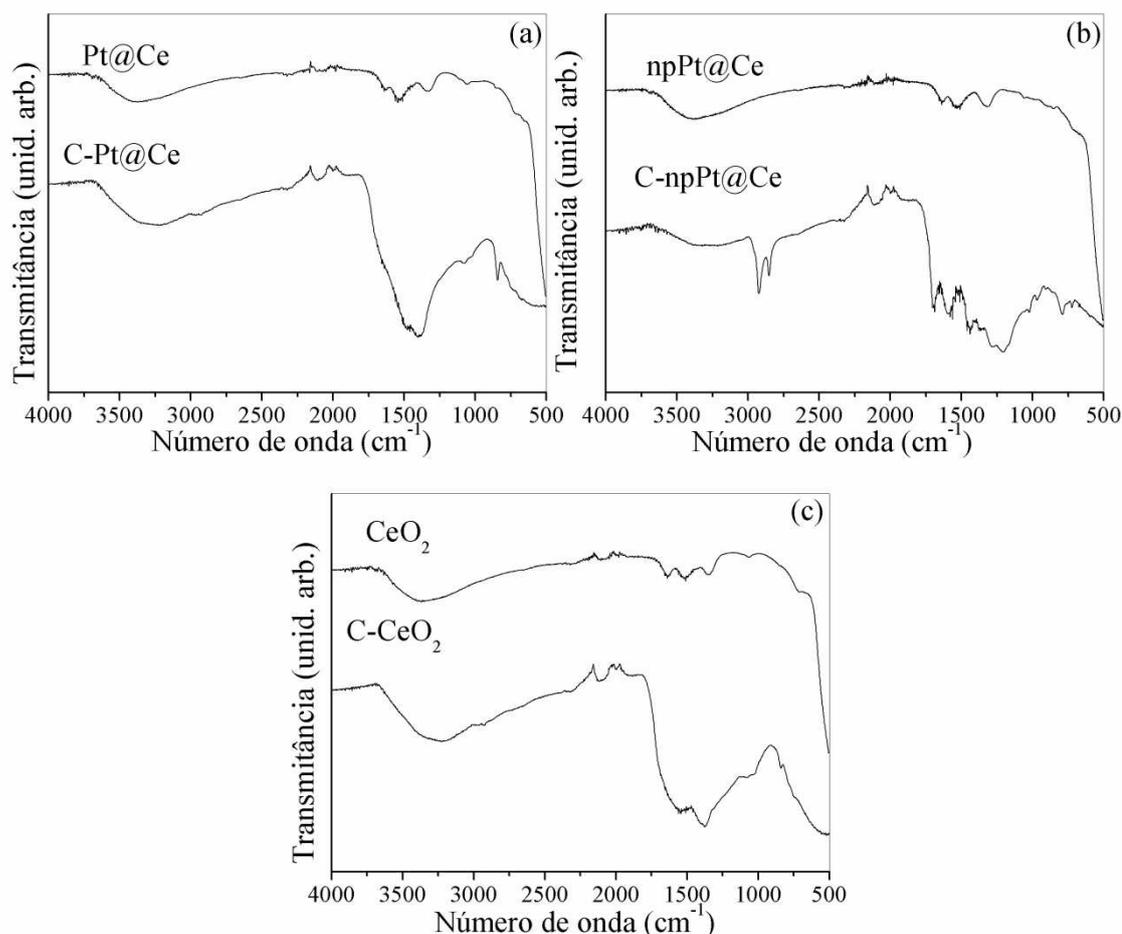


Figura 19: Espectros de infravermelho das amostras: (a) Pt@Ce e C-Pt@Ce, (b) npPt@Ce e C-npPt@Ce e (c) CeO₂ e C-CeO₂.

Os espectros das amostras antes da calcinação apresentam uma banda larga na região de 2000 cm⁻¹ a 1000 cm⁻¹, devido à sobreposição das bandas referentes às vibrações da ligação C-O característica de materiais carbônicos derivados da glicose^[87]. Na amostra C-npPt@Ce também é verificada a presença adicional de bandas próximas a 2990 e 2920 cm⁻¹ devido ao estiramento simétrico e assimétrico da ligação C-H do CTAB (agente protetor das npPt). Após a calcinação, os espectros de todas as amostras deixam de apresentar estas bandas, indicando que a calcinação foi eficiente para a retirada da matriz carbônica e do CTAB. Também pode-se observar que os espectros de todas as amostras calcinadas apresentam uma banda larga em 3400 cm⁻¹ e outra banda em 1630 cm⁻¹, relacionadas aos modos de estiramento e deformação da água adsorvida na superfície da céria. Também estão presentes as bandas em 1520 e 1320 cm⁻¹ que são atribuídas à

formação de espécies carbonatos na superfície da CeO_2 devido à adsorção de CO_2 do ar atmosférico^[88].

Para ter informações estruturais sobre amostras sintetizadas foram realizadas medidas de XRD (Figura 20). Nos difratogramas das amostras antes da calcinação não foi possível notar os picos característicos de CeO_2 e Pt, somente um halo amorfo referente à presença majoritária da matriz carbônica, como pode ser observado no *inset* da Figura 20. Os difratogramas das amostras após a calcinação apresentam os picos característicos da estrutura fluorita do CeO_2 ^[28]. Entretanto, não foi possível observar os picos referentes à platina metálica nem ao óxido de platina nas amostras Pt@Ce, npPt@Ce e Pt-Ce.

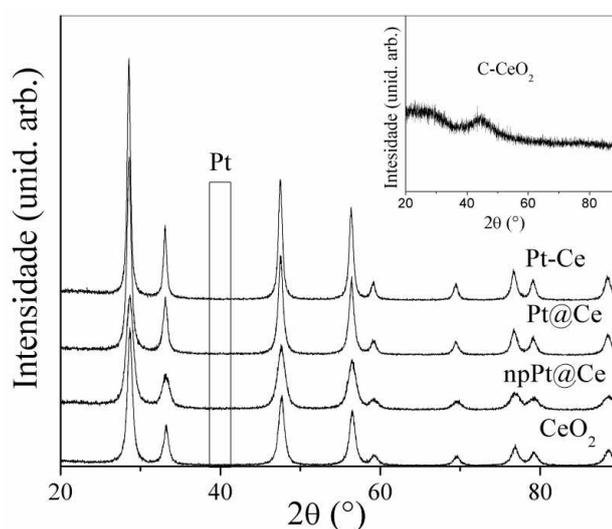


Figura 20: Difratogramas das amostras sintetizadas depois da calcinação. O inset mostra o padrão de difração da amostra C- CeO_2 .

Os valores de tamanho médio do domínio cristalino do CeO_2 obtidos pela equação de Scherrer^[82] são apresentados na Tabela 6, sendo que para todas as amostras ficaram na faixa de 10 - 13 nm. Na Tabela 6 pode-se notar que a amostra no qual a platina foi impregnada (Pt-Ce) e a amostra Pt@Ce, que foi preparada pelo método hidrotérmico, apresentam um tamanho de domínio cristalino para o CeO_2 de 12,7 e 12,1 nm, respectivamente. Esta pequena diferença pode ser devido à etapa adicional de calcinação que a amostra Pt-Ce sofreu devido a impregnação da Pt, levando ao aumento do domínio cristalino da CeO_2 .

Também é apresentado na Tabela 6 o teor de platina e de cloro determinado pela análise de fluorescência (XRF) nas amostras e as respectivas áreas superficiais

medidas através da dessorção/adsorção de N_2 . Os valores do teor de platina nas amostras estão próximos ao nominal, que é de 1 % em massa. Todas as amostras utilizam reagentes clorados em sua síntese, mas somente a amostra Pt-Ce possui teor de cloro detectável no material final (1,7 % w/w) como pode ser observado na Tabela 6. O cloro residual na amostra Pt-Ce pode afetar as propriedades eletrônicas e catalíticas do material como mostrado por Jardim e colaboradores^[89] em catalisadores de platina impregnados em céria em que a presença de cloro afetou a atividade catalítica na reação de PROX-CO. Os valores de área superficial específica para as amostras Pt@Ce, Pt-Ce e CeO_2 , 69, 77 e 77 $m^2.g^{-1}$, são semelhantes. Estas áreas são menores do que a área superficial específica da amostra npPt@Ce (104 $m^2.g^{-1}$). Este é um indicativo que a presença do protetor das nanopartículas (CTAB) gerou um aumento da área superficial específica na etapa de calcinação.

Tabela 6: Teor de platina obtido por XRF, área superficial específica e tamanho de cristalito das amostras sintetizadas.

Amostras	Pt (% w/w)	Cl (% w/w)	Área (m^2/g)	T CeO_2 XRD (nm)
Pt@Ce	0,9	0,0	69	12,1
npPt@Ce	0,8	0,0	104	10,4
Pt-Ce	1,0	1,7	77	12,7
CeO_2	0	0,0	77	11,9

Sabendo-se que as amostras apresentam-se amorfas antes e cristalinas após a calcinação, como visto nos resultados de XRD, foram realizadas medidas de XANES na borda L_3 do cério para obtermos informações sobre modificações eletrônicas do cério ocorridas na etapa de calcinação. Os espectros de XANES na borda L_3 -Ce, mostrados na Figura 21, indicam que antes da calcinação o cério se encontra na forma de Ce^{+3} , possivelmente como hidróxido amorfo (Figura 21). Depois da calcinação, o espectro da amostra apresenta-se semelhante ao padrão de Ce^{+4} , indicando que a formação do CeO_2 cristalino ocorre durante a etapa de calcinação e não durante a síntese hidrotérmica. Isto indica que a matriz carbônica

estabiliza as espécies de Ce^{+3} , impedindo que as mesmas sejam oxidadas em condições ambiente, visto que nas sínteses de CeO_2 na ausência da matriz carbônica, tanto por método de precipitação ou hidrotérmico o cério apresenta-se oxidado e cristalino antes da etapa de calcinação.

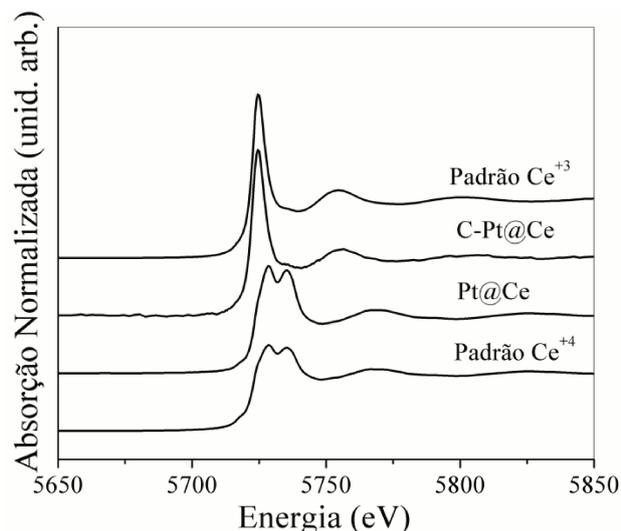
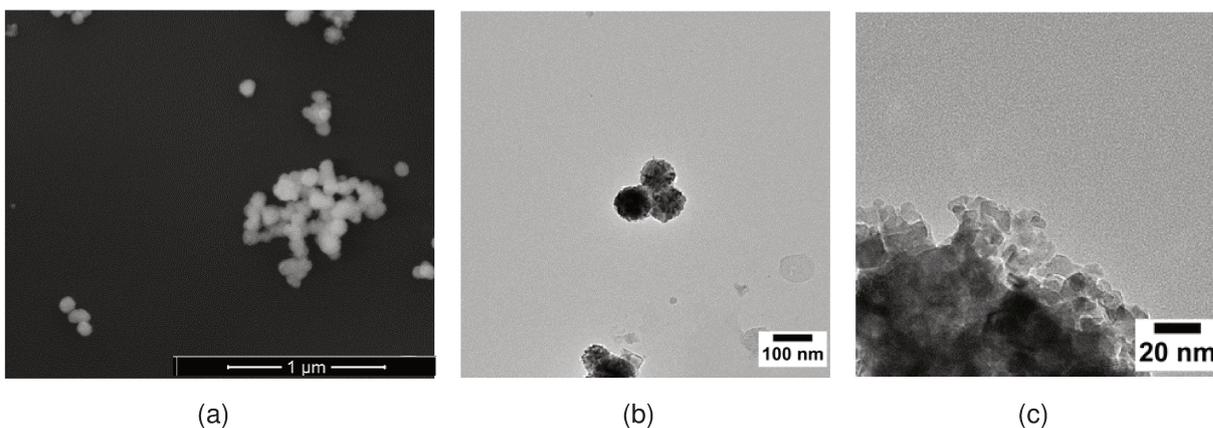


Figura 21: Espectros de XANES dos padrões de Ce^{+3} e Ce^{+4} e da amostra antes de calcinar (C-Pt@Ce) e depois de calcinar (Pt@Ce).

Ainda com o propósito de analisar a estrutura do catalisador, foi realizada análise de SEM e de TEM. As imagens de SEM das amostras Pt@Ce e npPt@Ce (Figura 22a, 22d) mostram que elas são formadas por esferas de céria de cerca de 100 nm. Além disso, ao observar as imagens de TEM (Figura 22b-c, 22e-f) pode-se notar que as esferas observadas previamente por SEM são nanoestruturas formadas pelo agregado de cristalitos menores de CeO_2 , coerente com os dados de difração que indicam partículas com tamanho entre 10-13 nm.



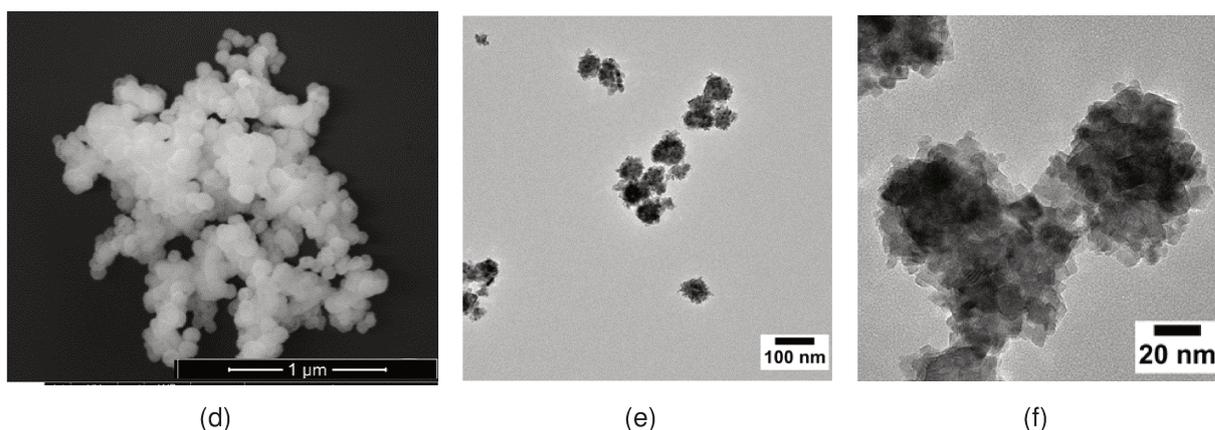


Figura 22: Micrografias de SEM dos catalisadores (a) Pt@Ce e (d) npPt@Ce. Imagens de MET dos catalisadores (b-c) Pt@Ce e (e-f) npPt@Ce.

Pelas imagens de TEM não foi possível distinguir regiões contendo platina. Enquanto na amostra Pt@Ce seria esperado que a platina estivesse homogênea dispersa no óxido de cério, na amostra npPt@Ce seria esperado a presença de partículas de Pt, dispersas no interior das esferas de óxido de cério. Buscando mais informações, foi realizada a TEM com mapeamento químico por EDS para a amostra Pt@Ce (Figura 23) onde foi possível confirmar que a platina está totalmente dispersa nas esferas de CeO_2 . Este resultado difere dos catalisadores de Au@CeO_2 sintetizados pelo mesmo método por Qi e colaboradores^[14], em que o ouro forma partículas em torno de 17 nm durante o processo de síntese e calcinação, numa estrutura caroço-casca com o suporte de CeO_2 .

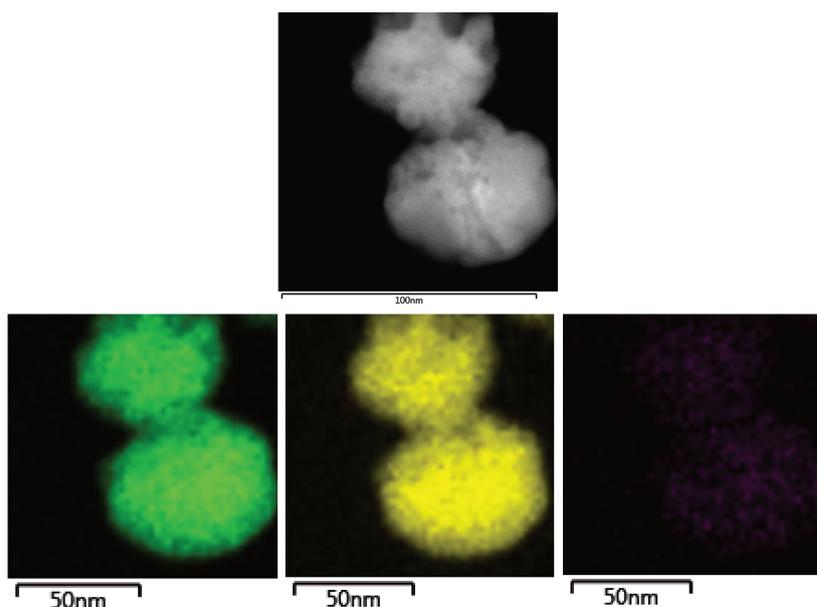


Figura 23: Microscopia eletrônica de transmissão com mapeamento químico por EDS para a amostra Pt@Ce: Cério (verde), Oxigênio (amarelo) e Platina (roxo).

Depois de obtidas informações estruturais e eletrônicas das amostras antes e depois da etapa de calcinação, foram realizadas análises de TPR das amostras Pt@Ce, npPt@Ce, Pt-Ce e CeO₂ para entender melhor a redutibilidade da platina e do suporte de céria e a interação metal-suporte durante o processo de redução.

Os perfis de TPR das amostras são apresentados na Figura 24. No perfil de redução do suporte (CeO₂) há duas regiões de consumo de H₂, uma região na faixa de 400-600 °C, referente à redução superficial de Ce⁺⁴ para Ce⁺³, e a segunda região na faixa de 600-1000 °C, referente à redução do Ce⁺⁴ no interior do material (*bulk*). Já para as três amostras contendo platina é possível observar uma outra região de consumo de H₂, de 175 a 300 °C. É esperado que nesta região de temperatura ocorra a redução da platina; entretanto, através da quantidade de H₂ consumida (Tabela 7), verifica-se que nesta região de temperatura também ocorre a redução das espécies de céria superficial. A quantidade nominal de H₂ referente a Pt corresponde a 0,006 mmol e nesta região há um consumo de 0,3 mmol de H₂, o que indica a redução da platina e do cério.

Tabela 7: Consumo de H₂ nas diferentes faixas de temperatura de redução.

Amostras	Consumo de H ₂ (mmol H ₂ /g _{cat})			Total
	(100-300°C)	(300-600°C)	(600-1000°C)	
Pt-Ce	0,31	0,04	0,74	1,09
Pt@Ce	0,37	0,01	0,78	1,16
npPt@Ce	0,36	0,05	0,70	1,11
CeO ₂	0	0,34	0,78	1,12

Na Tabela 7 é apresentado o consumo de H₂ por grama de catalisador de acordo com a faixa de temperatura. A presença da Pt desloca para mais baixa temperatura a redução das espécies de cério superficial como pode ser observado na Tabela 7 e na Figura 24. A amostra que contém cloro residual (Pt-Ce) possui o

consumo de H_2 da primeira região de temperatura (100-300 °C) menor do que as amostras que não contém cloro. Este fato é coerente tendo em vista que o cloro dificulta o *spillover*, que poderia então ocorrer em temperaturas mais altas fazendo com que a amostra Pt-Ce tenha um pequeno consumo de H_2 na faixa de temperatura de 300 – 600 °C.

Na amostra Pt@Ce, praticamente todas as espécies de Ce superficial e Pt foram reduzidas até 300°C, indicando que a platina está bem dispersa na céria, colaborando com os resultados de XRD. A amostra npPt@Ce apresenta claramente três regiões de consumo de H_2 até 600°C, sugerindo a presença de espécies Pt-O-Ce com diferentes graus de interação/proximidade: na região de 100-300°C, ocorreriam a redução da Pt e das espécies de Ce ligadas diretamente à Pt; entre 300-400°C, a redução de espécies de Ce que estão próxima da Pt mas não ligadas diretamente; por fim, entre 400-600°C, a redução das espécies de Ce que estão distantes da Pt, esta última região de redução corresponde à redução da céria superficial na amostra de CeO_2 .

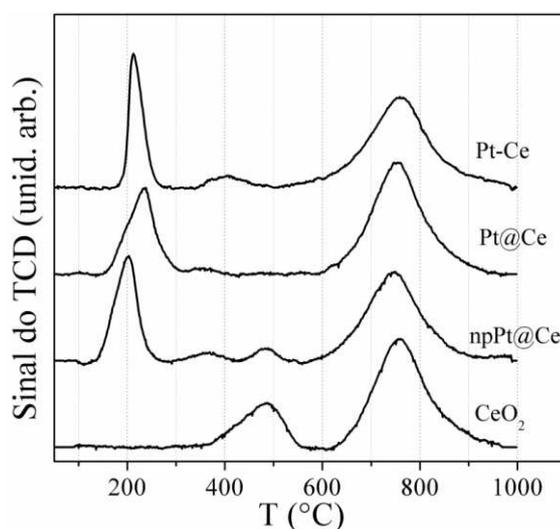
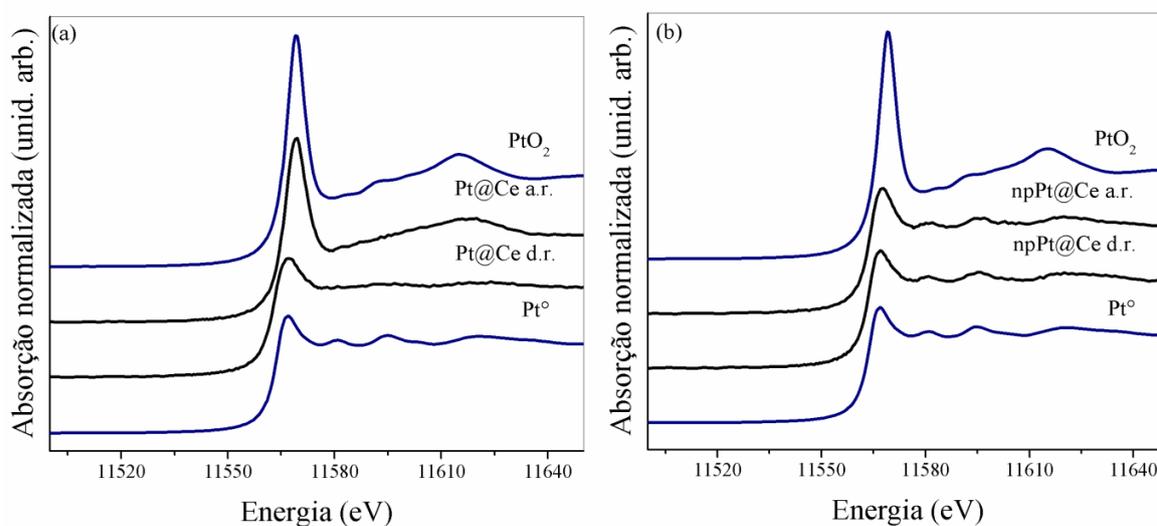


Figura 24: Perfis de consumo de H_2 em função da temperatura para as amostras Pt@Ce, Pt-Ce, npPt@Ce e CeO_2 .

Nos perfis de TPR apresentados na Figura 24 pode-se notar ainda que a primeira região de consumo de H_2 para a amostra Pt-Ce apresenta um formato diferente das amostras Pt@Ce e npPt@Ce. Esta diferença pode ser devido à presença do cloro presente na amostra Pt-Ce, o que está de acordo com trabalhos

que estudaram o efeito de interação do cloro com suporte em catalisadores de Pt em CeO_2 ^[89] e em catalisadores bimetalicos de Pt e Zn em CeO_2 ^[90]. O perfil estreito da primeira região de consumo de H_2 para a amostra Pt-Ce deve-se somente a redução da Pt e Ce da entidade Pt-O-CeO₂ formada durante a calcinação, não ocorrendo redução de espécies próximas ao metal pois o *spillover* de H_2 é suprimido devido à presença de cloro. O cloro ocupa principalmente as vacâncias de oxigênio na CeO_2 , podendo até formar a espécie cristalina CeOCl, inibindo a interação metal-suporte^[90]. Para as amostras sem cloro (Pt@Ce e npPt@Ce) ocorre a redução da Pt e Ce em contato direto e devido ao *spillover* de H_2 também ocorre a redução de espécies próximas ao metal, isto alarga a primeira região de consumo de H_2 .

As amostras Pt@Ce, npPt@Ce e Pt-Ce foram analisadas por XANES na borda L₃-Pt durante a redução até 400°C. Os respectivos espectros antes e depois da redução e dos padrões de PtO₂, Pt⁰ podem ser observados na Figura 25. Nota-se que os espectros das amostras Pt@Ce e Pt-Ce são bem semelhantes entre si e antes da redução apresentam um perfil similar ao padrão de PtO₂, de acordo com o fato da platina estar oxidada antes da redução. Depois do tratamento redutivo, as amostras Pt@Ce e Pt-Ce apresentam-se reduzidas, visto que seu espectro é semelhante ao padrão de Pt metálica. Diferentemente, a amostra npPt@Ce antes da redução já apresenta o perfil do padrão de Pt metálica e permanece com este perfil após a redução. Este fato era esperado visto que nessa amostra a Pt foi incorporada na forma de nanopartículas pré-formadas.



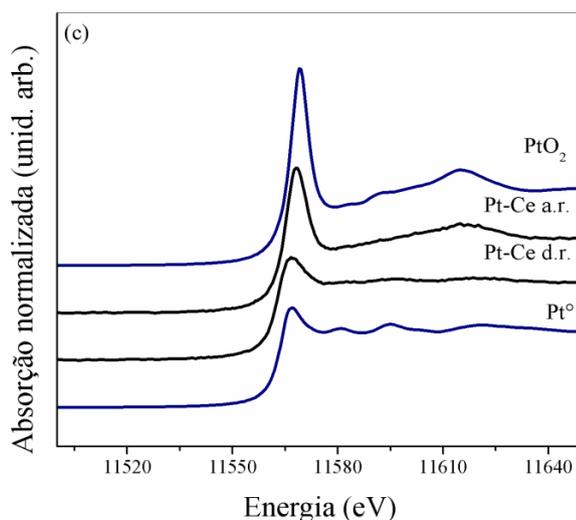


Figura 25: Espectros de XANES na borda L₃-Pt dos padrões de platina metálica, PtO₂ e das amostras (a) Pt@Ce, (b) npPt@Ce e (c) Pt-Ce. Amostras antes da redução (a.r.) e depois da redução (d.r.).

As amostras foram analisadas por XANES durante o processo de redução em H₂ com o aumento da temperatura e a partir dos espectros obtidos foi realizada a análise por combinação linear dos espectros utilizando os padrões de Pt e PtO₂. A Figura 26a-f mostra a estimativa das porcentagens de óxido e platina metálica nas amostras em função da temperatura.

Na amostra Pt@Ce (Figura 26a-b), nota-se claramente a mudança do perfil do espectro durante o processo de redução, principalmente até 275 °C. Nesta temperatura a Pt se apresenta 80 % na forma de platina metálica, e esta porcentagem aumenta para 85 % de 275 a 400 °C (Figura 26b). É importante ressaltar que o teor preciso de platina metálica no final da redução não pode ser determinado por XANES, já que pequenas variações nos espectros em relação aos padrões são esperados pela diferença de temperatura (padrões medidos em temperatura ambiente) e efeitos nanométricos. No caso da amostra npPt@Ce, o processo de redução não apresenta mudanças significativas nos espectros, como pode ser observado na Figura 26c. A amostra começa o processo de redução altamente reduzida (Figura 26d), apresentando 90% na forma de platina metálica aumentando para 96% até 275 °C e permanecendo até 400°C.

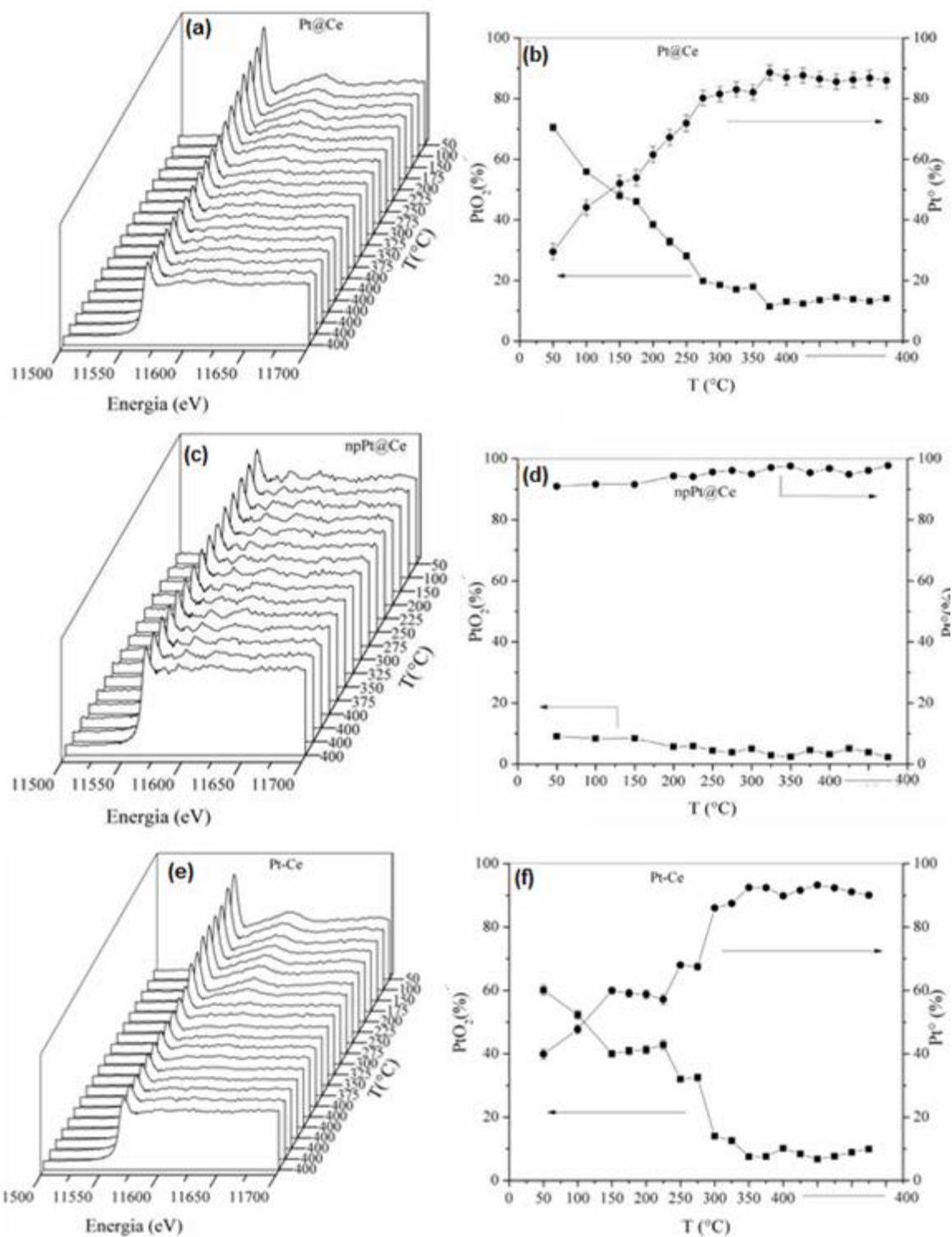


Figura 26: Espectros de XANES na borda L₃-Pt durante a rampa de redução e gráfico das porcentagens de óxido de platina e platina metálica durante a redução: Pt@Ce (a-b); npPt@Ce (c-d); Pt-Ce (e-f) .

Por sua vez, a amostra Pt-Ce (Figura 26e), apresenta um perfil de redução da platina semelhante a da amostra Pt@Ce (Figura 26c), porém a temperatura onde a curva de redução estabiliza é maior (300 °C), chegando nesta temperatura a 90 % na forma de platina metálica e permanecendo nesta porcentagem até a temperatura final de 400 °C. Pode-se notar que na Figura 25f para a amostra Pt-Ce a curva de redução da platina até 300 °C é heterogênea possuindo mudanças bruscas no teor platina metálica e que a maior parte da redução ocorre na faixa de temperatura de 225-300 °C. Este resultado pode ser devido a presença do cloro residual que influencia tanto na redução do suporte como na redução do metal, fortalecendo os resultados de TPR.

A dispersão metálica das amostras Pt@Ce, npPt@Ce e Pt-Ce depois da redução foram estimadas utilizando os dados de EXAFS na borda L_3 -Pt. O número de coordenação, a distância de ligação, o fator Debye Waller e dispersão são apresentadas na Tabela 8. No anexo 2 são apresentados os dados experimentais de EXAFS e ajustes para as amostras Pt@Ce, npPt@Ce e Pt-Ce.

A dispersão metálica foi calculada utilizando o número de coordenação obtido para a primeira esfera de vizinhos da Pt, considerando o modelo de nanopartícula esférica^[84] (Equações 19, 20, 21 e 22). O modelo considera somente a primeira esfera de coordenação Pt-Pt, sem levar em consideração a contribuição Pt-O. Nas amostras Pt@Ce e Pt-Ce após a redução, o número de coordenação desta primeira esfera é muito baixo, assim a aproximação resulta em altas dispersões (100%) para estas duas amostras. Para a amostra npPt@Ce reduzida não foram encontradas contribuições Pt-O, somente Pt-Pt e número de coordenação próximo ao do padrão de Pt, com isso apresenta uma baixa dispersão de metálica (34 %).

As amostras Pt@Ce e Pt-Ce apresentam o comprimento de ligação Pt-Pt (2,70 Å) menor que o padrão de platina metálica (2,77 Å), esta diferença é um indicativo que a platina está em tamanho nanométrico^[91,92]. Esta contração da distância de ligação metal-metal ocorre em partículas muito pequenas de metais pois nestas partículas há uma deslocalização dos elétrons o que conduz esta diminuição da ligação quando comparada ao padrão metálico^[92]. Koslov e colaboradores^[93] através de cálculos teóricos, sugerem que esta contração da

ligação Pt-Pt também pode ser devido à transferência de elétrons da platina para céria na interface Pt-CeO₂.

Diferentemente da amostra npPt@Ce, as amostras Pt@Ce e Pt-Ce apresentam uma contribuição Pt-O, com distância de ligação de aproximadamente 2 Å, como pode ser notado na Tabela 8. Como é visto na literatura [92,94] esta contribuição é devido ao contato direto da platina metálica com o oxigênio do suporte. Entretanto, para a amostra Pt@Ce foi encontrado uma outra contribuição Pt-O com um comprimento mais longo (2,5 Å), esta contribuição é encontrada quando ocorre redução em baixas temperatura (200-400 °C) e se deve a quimissorção de hidrogênio entre a platina metálica e oxigênio do suporte [92,94]. A quimissorção ocorre devido ao *spillover* de hidrogênio do metal para a interface metal-suporte, aumentando a distancia Pt-O que é comumente de 2 Å. Em temperatura maiores de 400 °C o hidrogênio é dessorvido, com isso não ocorre esta contribuição Pt-O longa, este fato foi confirmado na literatura [92,94] através de dessorção a temperatura programada de hidrogênio em catalisadores reduzidos.

Tabela 8: Parâmetros de ajustes do EXAFS e dispersão metálica (Di).

Amostras	Espalhamento	NC	R (Å)	σ^2 (Å ²)	Di Pt (%)
Pt padrão	Pt-Pt	12,0	2,767	0,005	-
			(0,003)		
npPt@Ce -red	Pt-Pt	10,5 (1,1)	2,758	0,005	34
			(0,002)		
Pt@Ce -red	Pt-O	1,7 (0,3)	1,957	0,006	100
			(0,011)		
	Pt-Pt	3,5 (1,2)	2,707	0,006	
			(0,010)		
Pt-O (longa)	1,3 (0,4)	2,489	0,006		
		(0,039)			
Pt-Ce	1,4 (0,4)	3,109	0,006		
		(0,019)			
Pt-Ce -red	Pt-O	0,6 (0,2)	1,983	0,008	100
			(0,027)		
	Pt-Pt	4,7 (0,8)	2,691	0,008	
(0,010)					

*S0² foi obtido pelo ajuste do padrão de Pt e foi mantido fixo para todas as amostras.

Através da espectroscopia UV-Vis é possível obter informações sobre o estado de oxidação do metal^[95] e do suporte^[96]. Os espectros de UV-Vis das

amostras Pt@Ce, npPt@Ce, Pt-Ce e CeO₂ calcinadas são apresentadas na Figura 27. Todas as amostras possuem a banda de absorção em torno de 350 nm, característica do suporte de CeO₂, e a mesma é referente à transferência de carga dos estados de valência O-2p para os de condução Ce-4f do CeO₂^[96].

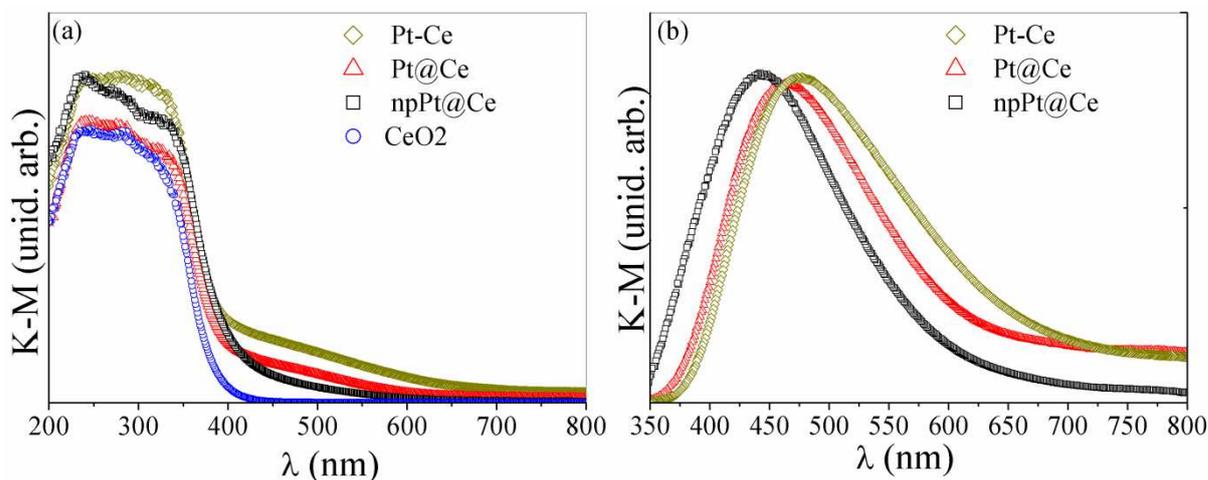


Figura 27: (a) Espectros de UV-Vis das amostras Pt@Ce, npPt@Ce, Pt-Ce e CeO₂. (b) Espectros de UV-Vis das amostras Pt@Ce, npPt@Ce e Pt-Ce coletados usando o suporte (CeO₂) como branco.

Os espectros da Figura 27b foram adquiridos utilizando o suporte (CeO₂) como branco, com isso os espectros possuem somente a contribuição da platina. Assim, nos espectros das amostras Pt@Ce, npPt@Ce e Pt-Ce, a banda observada na região de 400-500 nm se refere à transição d-d da platina, sendo atribuída a Pt⁺⁴^[95]. Isto está de acordo com os dados de XANES para as amostras Pt-Ce e Pt@Ce. Entretanto, para amostra npPt@Ce, o espectro de XANES corresponde a Pt predominantemente reduzida enquanto que o espectro de UV-Vis (Figura 27b) mostra que existem espécies de platina oxidada, indicando que houve oxidação superficial da Pt durante a calcinação. Já foi relatado na literatura que pode ocorrer a formação de uma fina camada de óxido de platina sobre as nanopartículas^[97] quando estas estão em contato com óxidos redutíveis e são expostas a um tratamento térmico em meio oxidante acima de 450 °C (calcinação).

Para obtermos mais informações sobre a fase metálica do catalisador foi realizado a adsorção de CO seguida da dessorção a temperatura programada (TPD) acompanhada por DRIFTS. A Figura 28 apresenta o espectros na região de 2150 a 1800 cm⁻¹ das amostras Pt@Ce, npPt@Ce e Pt-Ce reduzidas, região onde encontram-se as vibrações C-O quando o CO é adsorvido em superfícies metálicas.

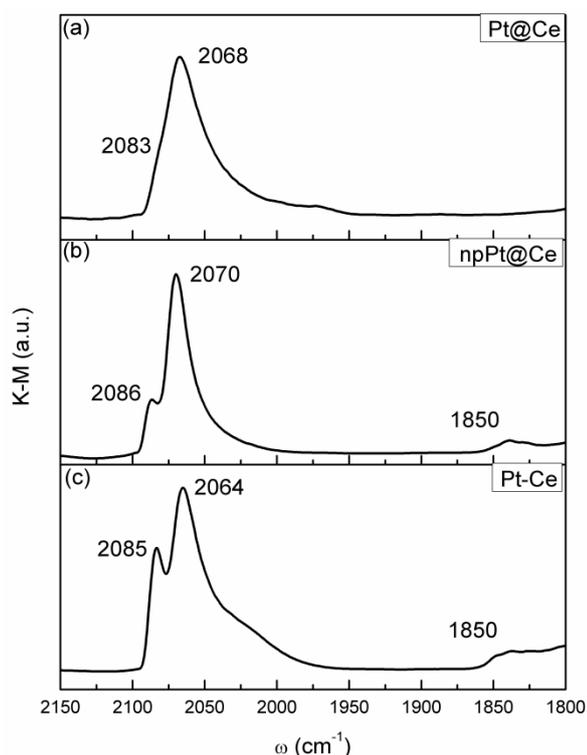


Figura 28: Espectro de infravermelho de moléculas de CO adsorvido (DRIFTS-CO) a temperatura ambiente: (a) Pt@Ce, (b) npPt@Ce e (c) Pt-Ce.

Pode-se notar que na Figura 28 as três amostras apresentam adsorção entre 2100 e 1900 cm^{-1} com a presença de um ombro entre 2090 a 2080 cm^{-1} e a banda principal entre 2070 a 2060 cm^{-1} . Estas duas regiões são designadas na literatura de L1 e L2^[64], respectivamente. A banda L1 é atribuída ao CO adsorvido linearmente em sítio metálico com alto número de coordenação, como sítio do tipo terraço, e a banda L2 é atribuída ao CO adsorvido linearmente no metal em sítios de baixo número de coordenação, como sítios do tipo degraus, ou em átomos nas arestas e cantos da partícula metálica^[64]. A molécula de CO também pode adsorver em ponte sobre dois átomos vizinhos do metal, caracterizado por uma banda em 1850 cm^{-1} . Esta banda não aparece no espectro da amostra Pt@Ce mas está presente nas amostras npPt@Ce e Pt-Ce como pode ser observado na Figura 28.

Existem vários fatores que podem influenciar na densidade eletrônica do metal em catalisadores suportados e afetar a adsorção de CO no mesmo. A natureza do suporte, o tamanho/forma das partículas metálicas e presença de uma espécie aceptora/doadora de elétrons no catalisador são alguns destes fatores^[64,98,99]. Analisando estes fatores, no nosso conjunto de catalisadores, pode-

se deixar de lado a influência da natureza do suporte visto que todos os catalisadores possuem o mesmo suporte. Entretanto a influência do tamanho/forma da partícula metálica e presença do Cl⁻, um acceptor de elétrons, pode ser esperada nos catalisadores estudados.

Nas amostras Pt@Ce e npPt@Ce, que não possuem cloro residual segundo os dados de XRF, o impacto do tamanho/forma da fase metálica pode ser observado nos espectros de adsorção de CO da Figura 28. Comparando os espectros das duas amostras pode-se notar que a amostra npPt@Ce apresenta a banda L1 (2086 cm⁻¹), referente a adsorção do CO linearmente em planos estendidos do metal, mais definida do que na amostra Pt@Ce. Ainda, a amostra npPt@Ce possui a banda da adsorção de CO em ponte na platina (1850 cm⁻¹), não presente na amostra Pt@Ce. Tais fatos estão de acordo com o fato da amostra npPt@Ce possuir maior tamanho de partícula e menor dispersão de platina do que a amostra Pt@Ce. Também podemos esperar que as partículas metálicas na amostra npPt@Ce possuam uma forma mais uniforme quando comparadas com a amostra Pt@Ce, com base na forma da banda L2 (2068 cm⁻¹). Na amostra Pt@Ce, essa banda apresenta-se mais alargada e com uma cauda alongada em menores frequências indicando que o CO adsorve em uma maior variedade de sítios de baixa coordenação do metal.

A amostra Pt-Ce, por sua vez possui 1,7% (w/w) de cloro, e este cloro afeta a adsorção do CO na fase metálica. Analisando o espectro da amostra Pt-Ce (Figura 28c) e resultados já estabelecidos na literatura^[98,99] podemos propor que o Cl afeta de duas maneiras a interação do CO com o metal. A primeira maneira é de uma forma indireta, na qual o Cl pode se ligar fortemente ao suporte de CeO₂ diminuindo a interação metal-suporte, podendo levar a uma heterogeneidade no tamanho das partículas metálicas durante a redução. Na amostra Pt-Ce, esta heterogeneidade é percebida pela banda L1 do CO muito bem definida e a presença da banda de ligação em ponte do CO, que são características da presença de uma fração de partículas metálicas grandes. O espectro também apresenta um ombro largo na banda L2 devido ao CO ligado a átomos de platina de baixa coordenação, características da fração das pequenas partículas do metal. Uma segunda maneira do cloro afetar a adsorção do CO é de uma forma direta, pela interação do Cl com os átomos de platina. Segundo Riguetto e colaboradores^[98], que estudaram a adsorção de CO em catalisadores suportados de platina em alumina e céria, a banda em 2085

cm^{-1} pode ser atribuída ao CO adsorvido na platina que esta ligada ao cloro e a banda em menor frequência é atribuída ao CO adsorvido a platina sem cloro.

Na Figura 29 são apresentados os espectros de infravermelho durante a dessorção a temperatura programada do CO das três amostras contendo platina. Podemos notar primeiramente que nas três amostras, com o aumento da temperatura há uma diminuição da intensidade das bandas na região do CO adsorvido linearmente ao metal ($2100\text{-}1900\text{ cm}^{-1}$). Esta diminuição é bem notável na amostra npPt@Ce, como pode ser observado na Figura 29a. Nesta região, para todas as amostras observa-se que a banda L2, mais intensa a temperatura ambiente, é mais afetada pela temperatura, diminuindo com o aumento da temperatura até que a banda L1 se torne a principal nesta região. Outra influência da temperatura que podemos notar em todas as amostras é o deslocamento das bandas referente ao CO linear para menores frequências. Para as amostras npPt@Ce e Pt-Ce que possuem a $30\text{ }^\circ\text{C}$ a banda do CO ligado em ponte (1850 cm^{-1}), a partir de $75\text{ }^\circ\text{C}$ esta banda desaparece, indicando que esta espécie é muito sensível ao aumento da temperatura.

O deslocamento para menores frequências das bandas do CO adsorvido linearmente com o aumento da temperatura se deve a dessorção do CO, que diminui o grau de cobertura do CO no metal, diminuindo com isso a interação dipolo-dipolo entre moléculas vizinhas de CO^[64]. O impacto da temperatura nas bandas L1 e L2 também foi estudado por Pillonel e colaboradores^[64], e seus resultados são semelhantes aos apresentados pelas nossas amostras, no qual a banda L2 é levemente mais sensível a temperatura que a banda L1.

O aumento da temperatura leva a uma diminuição da cobertura de CO que conseqüentemente conduz há uma redistribuição do CO adsorvido nos sítios do tipo terraço (L1) e degraus (L2). Como é descrito na literatura^[100-102], em menores grau de recobrimento há uma predominância do CO adsorvido em sítio do tipo terraço (L1), por isso que aumentando a temperatura a intensidade da banda destes sítio fica maior que a da banda referente ao sítio de baixa coordenação (L2).

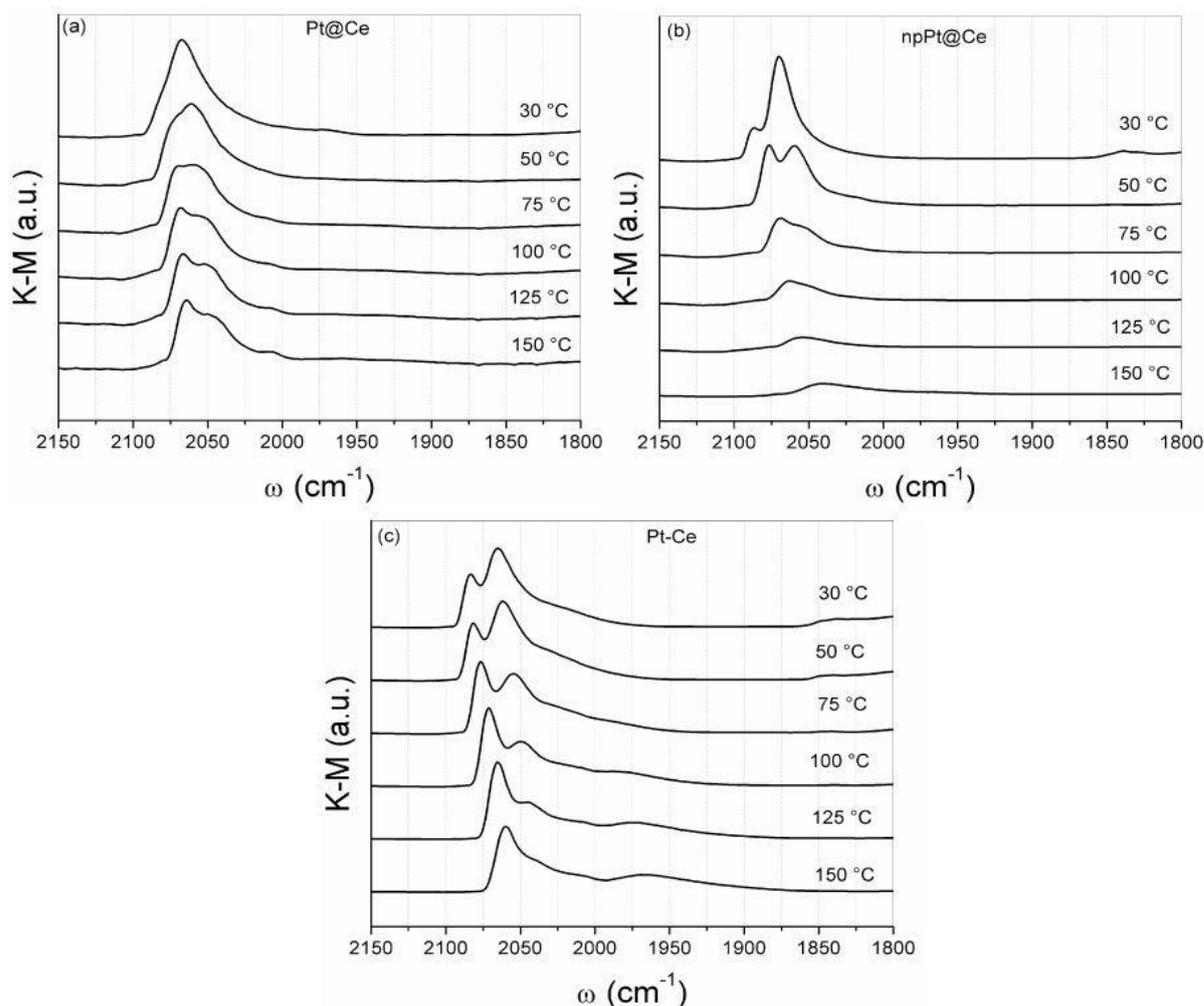


Figura 29: Espectro de infravermelho de moléculas de CO adsorvido (DRIFTS-CO) durante a dessorção a temperatura programada: (a) Pt@Ce, (b) npPt@Ce e (c) Pt-Ce.

4.4. Avaliação catalítica em PROX-CO: Reator integral

4.4.1. Condições ideais

O desempenho catalítico das amostras em condições ideais (na ausência de CO_2 e H_2O) de PROX-CO é apresentado na Figura 30. Enquanto o suporte de óxido de cério (CeO_2) apresentou baixa conversão (<5 %) em toda a faixa de temperatura estudada, as amostras contendo platina apresentaram uma conversão de CO entre 50-80 % entre 80-140 °C. Indicando que a interação platina-céria é a grande responsável pela alta atividade, visto que catalisadores de platina suportado em sílica ou carvão^[68,103] apresentam conversão de CO muito baixa, semelhante a da céria pura.

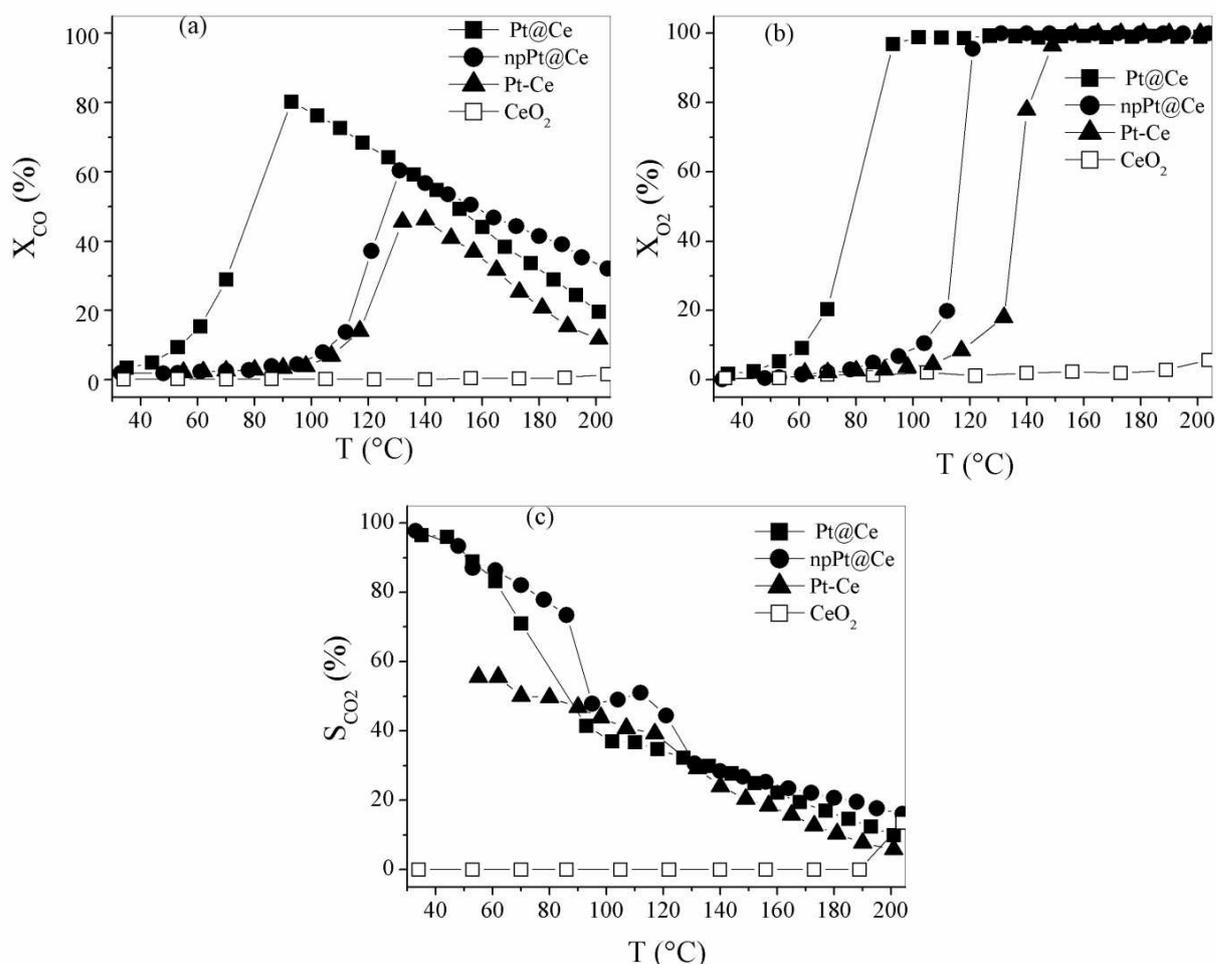


Figura 30: Conversão de CO (a), conversão de O_2 (b) e seletividade à CO_2 (c) para PROX-CO.

É sabido da literatura^[65,104,105] que a platina tem forte interação com o CO, apresentando baixa atividade em baixas temperaturas ($< 200\text{ }^\circ\text{C}$) quando suportada em óxidos não redutíveis. Por outro lado, quando a platina é suportada em um óxido redutível, no caso a CeO_2 , a interface metal-óxido se torna muito importante, pois a oxidação do CO segue preferencialmente o modelo Mars-van Krevelen, no qual o CO adsorvido na superfície da platina é oxidado pelo oxigênio proveniente da rede do óxido redutível. O oxigênio da mistura reacional tem a função de repor o oxigênio da estrutura da CeO_2 , explicando a alta atividade catalítica das amostras de metal suportado na céria.

A Figura 30 mostra que a amostra Pt@Ce apresenta maior conversão de CO e menor temperatura de máxima conversão, 80 % a $90\text{ }^\circ\text{C}$, seguido das amostras npPt@Ce e Pt-Ce que apresentam máxima conversão em torno de 50-60 % em temperatura mais alta, $130\text{-}140\text{ }^\circ\text{C}$. As amostras Pt@Ce, npPt@Ce e Pt-Ce

apresentam atividades catalíticas semelhantes a dados da literatura de catalisadores de Pt/CeO₂ sintetizadas com controle de morfologia, como catalisadores baseados em octaedros e bastões de CeO₂^[106,107]. A diferença na conversão de CO entre as amostras sintetizadas a partir do sal de platina (Pt@Ce) ou nanopartículas (npPt@Ce) pode ser atribuída à diferença de tamanho de partícula da fase metálica, e conseqüentemente da interface metal-óxido. A menor conversão de CO da amostra Pt-Ce também pode ser devido à interface metal-suporte, porém para esta amostra é afetada pela presença do cloro residual, estando de acordo com o trabalho de Jardim e colaboradores^[89]. A inibição da conversão se deve principalmente a ocupação das vacâncias de oxigênio pelo cloro residual, diminuindo assim a mobilidade do oxigênio que é o principal responsável pela reação de oxidação do CO.

Aumentado a temperatura, a conversão de CO sofreu uma queda para todas as amostras, enquanto a conversão de O₂ continua a aumentar até chegar ao consumo total (Figura 30b); isto se deve à reação do O₂ com H₂ que está presente em alta quantidade na mistura reacional. Com isso a seletividade a CO₂ é máxima em baixa temperatura e diminui para temperaturas mais altas, apresentando comportamento similar nas três amostras (Figura 30c). A diminuição da conversão de CO e a total conversão de O₂ em altas temperaturas indica maior favorecimento da reação de oxidação do H₂.

A alta seletividade a CO₂ em baixas temperaturas tem sido associada à presença da H₂O, formada pela oxidação do H₂, que permanece adsorvida no catalisador; esta água adsorvida reage com as espécies carbonatos e CO adsorvido linearmente no metal para formar CO₂ e H₂^[104]. Com o aumento da temperatura a água começa a dessorver do catalisador sem reagir, com isto o H₂ é consumido e conseqüentemente diminui a seletividade a CO₂. A dessorção de H₂O em altas temperaturas também é responsável pela diminuição da conversão de CO, pois sem a água para reagir com os carbonatos, ocorre acúmulo destas espécies na interface Pt-CeO₂, dificultando a mobilidade do oxigênio da CeO₂ para a Pt. A queda da seletividade para os catalisadores estudados se deve ao menor grau de recobrimento do CO e favorecimento da adsorção do H₂ com o aumento da temperatura^[105,106].

4.4.2. Oxidação de CO vs PROX-CO

Para entender melhor o papel do H₂ na reação de PROX-CO realizou-se a reação de oxidação de CO na ausência de H₂ (OX-CO) e comparou-se as duas reações como pode ser observado na Figura 31.

Pode ser observado que para as três amostras estudadas a presença do H₂ conduz a uma maior conversão de CO em temperaturas mais baixas quando comparado com a oxidação de CO. Este resultado está alinhado com os resultados de Pozdnyakova e colaboradores ^[104,108], que estudaram a influência das condições operacionais da reação de PROX-CO e reforçam a discussão anterior de que o H₂ favorece a conversão de CO em baixa temperatura e a desfavorece com o aumento de temperatura.

Comparando as amostras Pt@Ce e npPt@Ce (Figura 31), podemos observar a influência do tamanho da partícula da platina; na amostra com menor tamanho (Pt@Ce) a conversão de CO na reação de oxidação de CO na ausência de hidrogênio (OX-CO) chega a 100 % a 120 °C, enquanto que na amostra npPt@Ce chega no máximo a 10 % na faixa de temperatura estudada. Este resultado reforça a ideia de que a oxidação do CO em catalisadores de platina em céria é comandada pela interface metal-suporte. Comparando agora as amostras Pt@Ce e Pt-Ce, tendo em mente que as duas amostras possuem 100 % de dispersão metálica, pode-se analisar o impacto do cloro residual na atividade para a reação de oxidação de CO (OX-CO); ambas as amostras chegaram a 100 % de conversão de CO, porém a amostra que contém cloro residual (Pt-Ce) somente chegou a conversão total a 200 °C. Esta dificuldade de chegar a conversão total da amostra com possui cloro se deve a presença deste cloro na interface metal-suporte e também a ocupação do cloro nas vacâncias de oxigênio, dificultando assim a mobilidade de oxigênio na estrutura da céria.

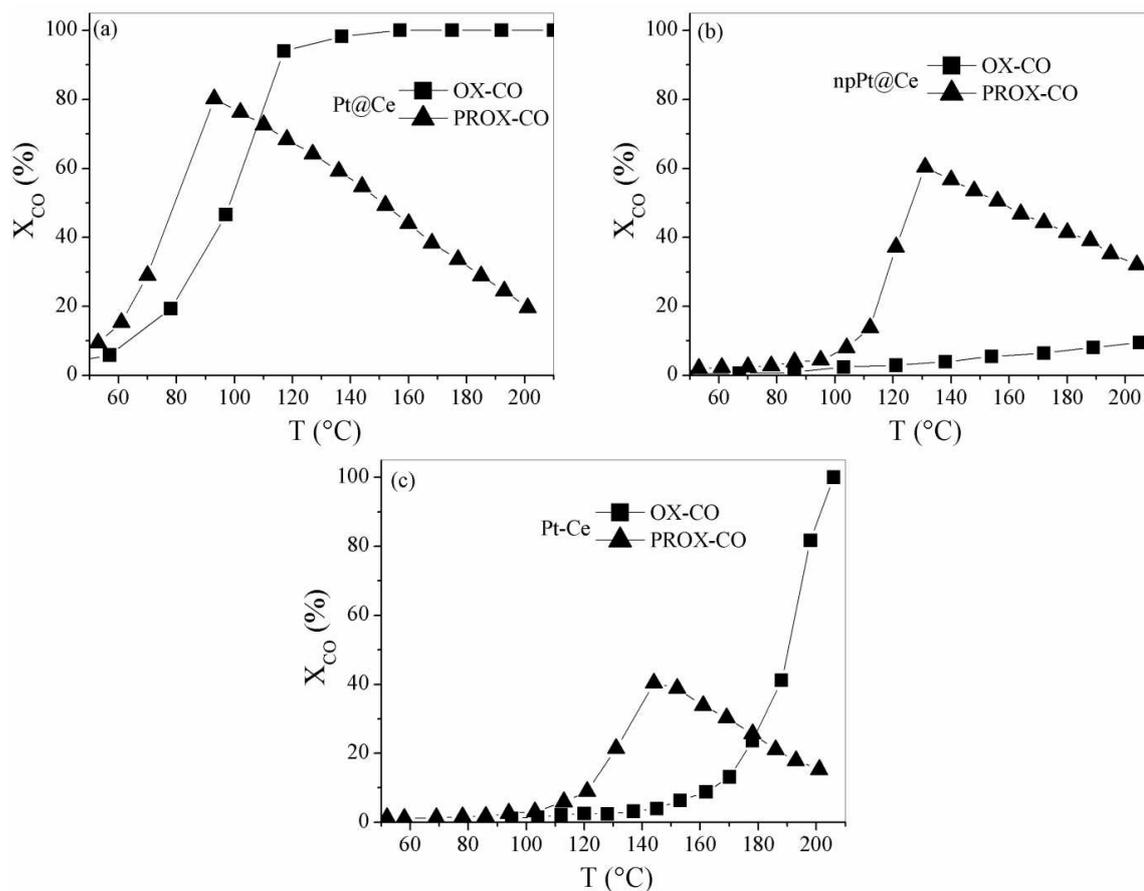


Figura 31: Conversão de CO (X_{CO}) na reação de PROX-CO e OX-CO para as amostras: (a) Pt@Ce, (b) npPt@Ce e (c) Pt-Ce.

4.4.3. Pré-tratamento da reação

Tendo em vista os resultados do estudo da redutibilidade da Pt, foram realizados testes catalíticos nas amostras sem redução prévia e com redução. Na Figura 32 são apresentados estes dados de conversão de CO para as amostras Pt@Ce, npPt@Ce e Pt-Ce. Através dos dados de XANES na borda L_3 -Pt antes da redução (Figura 25) é sabido que as amostras Pt@Ce e Pt-Ce apresentam-se oxidadas. DE acordo com a literatura, alguns óxidos metálicos como de cobre e cobalto apresentam atividade catalítica na reação de PROX-CO^[55,56,109]; desta maneira foram realizados testes catalíticos sem redução prévia. A amostra Pt@Ce não reduzida apresenta conversão de CO abaixo de 5% até 140 $^{\circ}C$, chegando a 20% a 200 $^{\circ}C$; por sua vez, a amostra Pt-Ce apresenta conversão de CO abaixo de 5% em

toda faixa de temperatura estudada, indicando que óxido de platina tem uma baixa atividade quando comparada com a platina metálica.

A amostra npPt@Ce apresenta-se predominantemente reduzida após calcinação, como indica os dados de XANES na banda L_3 -Pt (Figura 25). Entretanto sem o pré-tratamento redutivo a amostra apresenta baixa conversão de CO (Figura 32b) quando comparada com a amostra que sofreu o pré-tratamento redutivo. Este resultado juntamente com o resultado de espectroscopia de UV-Vis e DRIFT-CO reforça o indicativo de que as nanopartículas de platina sofrem oxidação superficial durante a calcinação, sendo necessário uma etapa de redução antes de ser usada como catalisador na reação de PROX-CO. A etapa de redução prévia também é importante para o CeO_2 , pois durante esta etapa podem se formar mais defeitos (vacâncias de O e Ce^{+3}) que são importantes para a atividade catalítica, pois estes sítios facilitam a mobilidade do oxigênio, espécie responsável pela oxidação do CO adsorvido na platina.

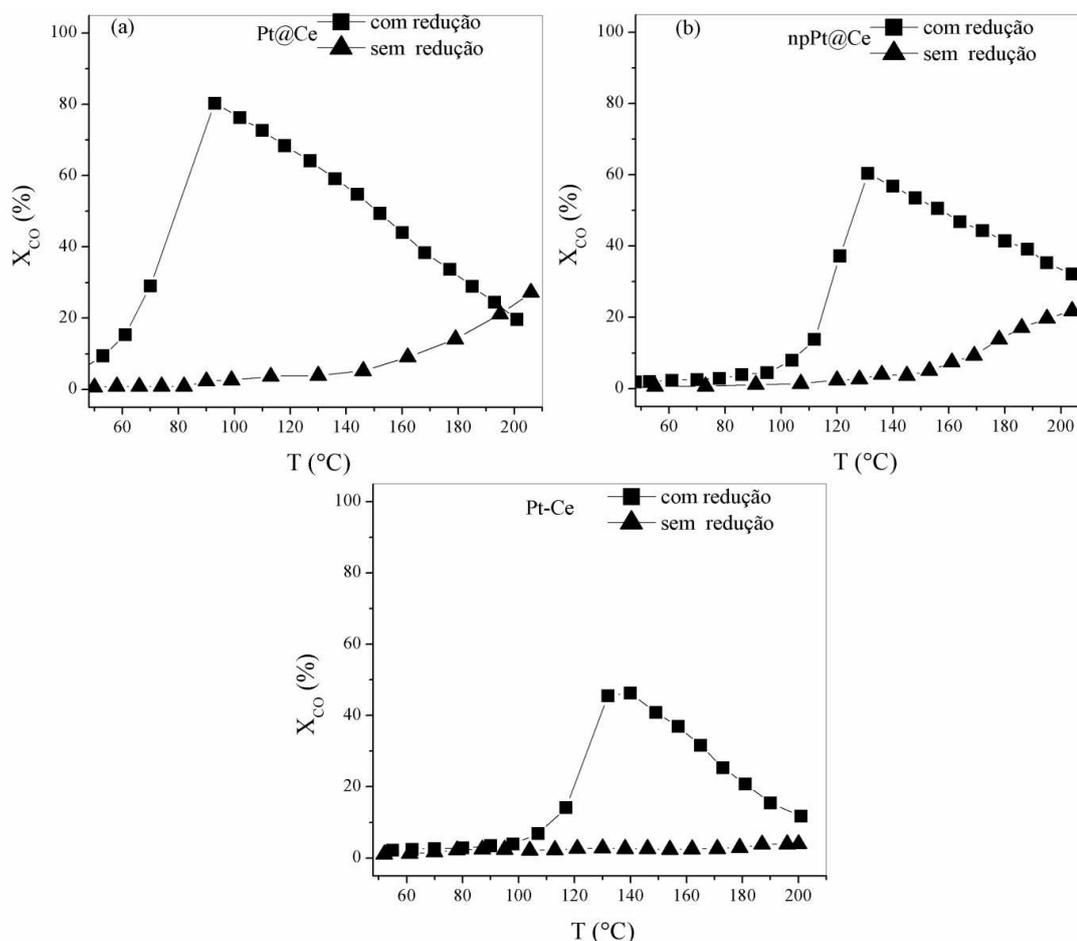
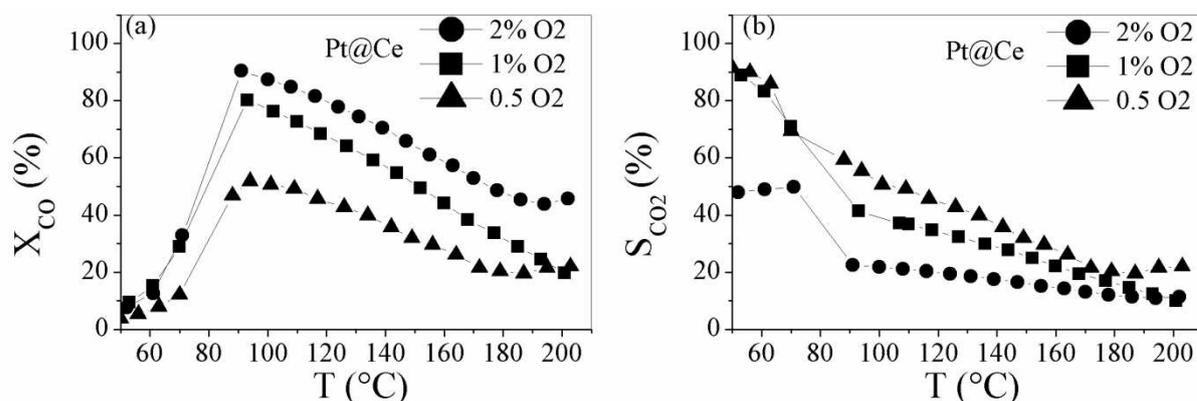


Figura 32: Conversão de CO (X_{CO}) para a amostra (a) Pt@Ce, (b) npPt@Ce e (c) Pt-Ce com pré-tratamento de redução a 400 °C e sem redução.

4.4.4. Variação da quantidade de O₂

No mistura reacional da PROX-CO a oxidação de CO e do H₂ são reações competitivas por isso a quantidade de O₂ na reação de PROX-CO é de extrema importância, pois o O₂ é o vetor da reação desejada de oxidação do CO e também da indesejada oxidação do H₂. As amostras Pt@Ce, npPt@Ce e Pt-Ce foram testadas na reação de PROX-CO em que a mistura reacional tinha 1 % de CO e diferentes quantidades de O₂ (0,5 %, 1 % e 2 %). Praticamente não houve mudança na temperatura de máxima conversão de CO das amostras, entretanto ocorreu alteração na porcentagem máxima de conversão. Como pode ser observado na Figura 33, as amostras apresentaram menor conversão de CO para a quantidade de 0,5 % de O₂, uma maior quantidade de O₂ aumentou também a conversão de CO, com 2 % de O₂ observou-se a maior conversão de CO em todas as amostras.

O aumento da quantidade de O₂ também provocou a diminuição da seletividade a CO₂, este resultado indica que a reação de oxidação de H₂ é mais favorecida do que a oxidação do CO com a maior fração de O₂. Sendo assim, a condição de 2 % de O₂ apresentou a maior conversão de CO, mas levou à menor seletividade a CO₂ (Figura 33b e 33d). As condições com 0,5 e 1 % levaram à seletividade a CO₂ muito próximas, mas com conversões de CO bastante distintas. Estes resultados são semelhantes aos estudos de Koo e colaboradores^[61] que estudaram a influência do excesso de oxigênio na reação de PROX-CO; os autores destacam que apesar da energia de ativação da oxidação do CO ser menor do que da oxidação do H₂, a grande quantidade de H₂ no meio reacional leva ao favorecimento da reação oxidação de H₂ com o aumento da quantidade de O₂.



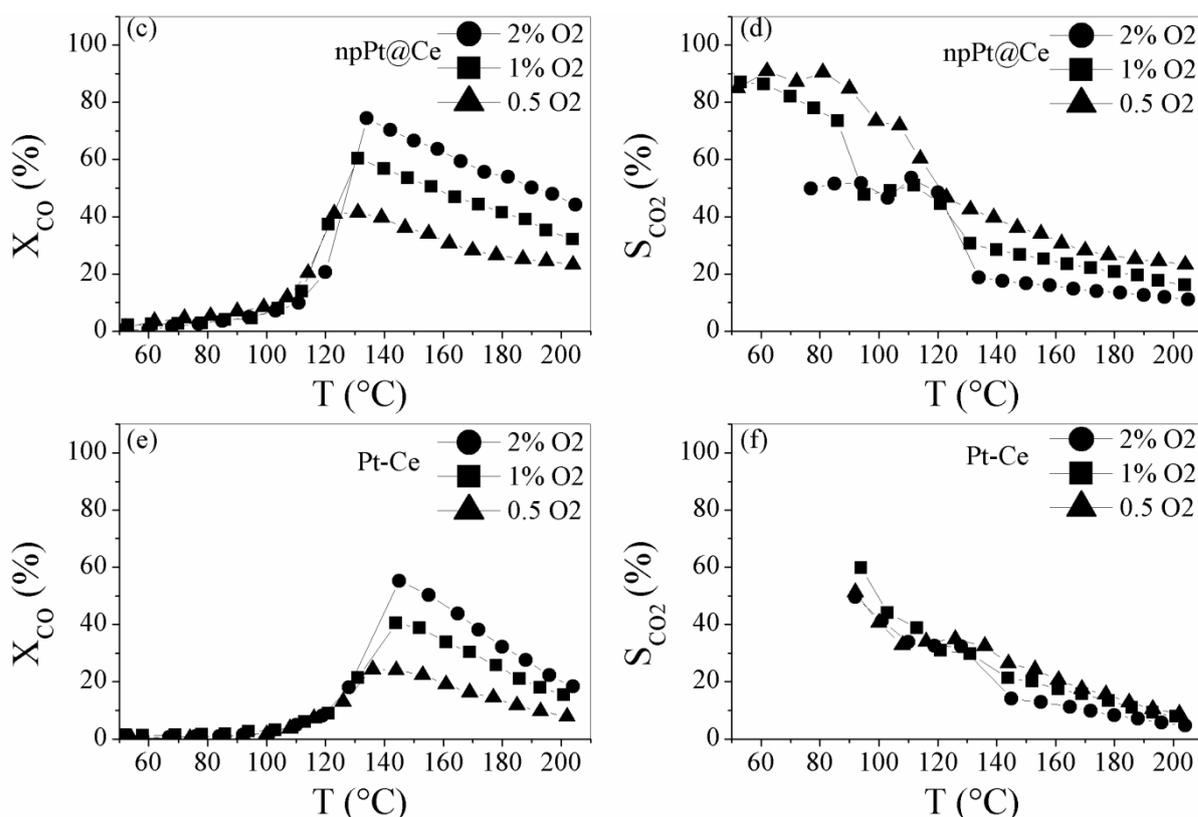


Figura 33: Conversão de CO (X_{CO}) para a amostra (a) Pt@Ce, (c) npPt@Ce e (e) Pt-Ce e Seletividade a CO₂ (S_{CO_2}) (b) Pt@Ce, (d) npPt@Ce e (f) Pt-Ce na reação de PROX-CO.

4.4.5. Adição de CO₂

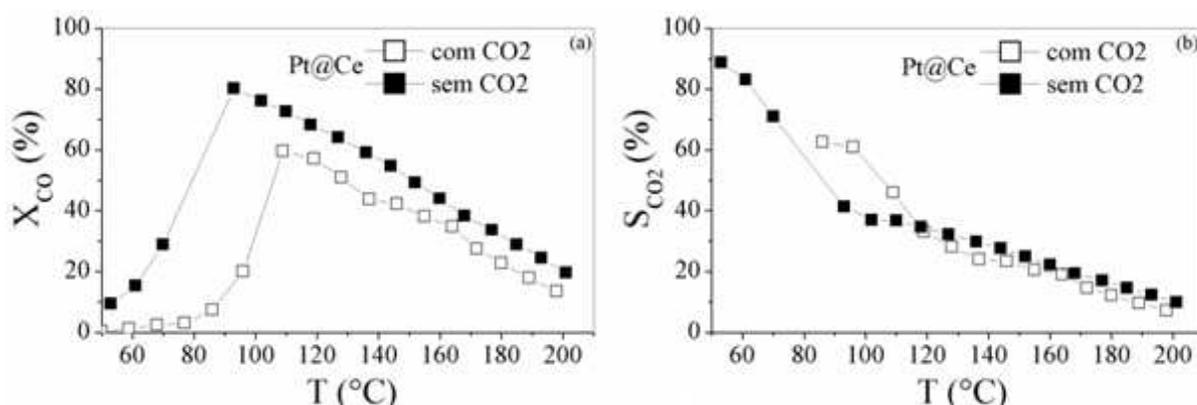
Tendo em vista que a mistura real que irá alimentar a reação de PROX-CO possui quantidades apreciáveis de CO₂ (10-20%), na Figura 34 são apresentados os desempenhos catalíticos para os três catalisadores com a adição de 15% de CO₂ e na ausência do mesmo. As conversões de CO para as amostras Pt@Ce e npPt@Ce (Figura 34a e 34c) são afetadas pela adição de CO₂, deslocando-se o máximo de conversão de CO para mais alta temperatura, e diminuindo seu valor. Por outro lado a conversão de CO na amostra Pt-Ce praticamente não é afetada pela adição de CO₂ (Figura 34e). A diminuição de conversão de CO com a adição de CO₂ pode ser explicada pela maior formação de carbonatos na interface da Pt-CeO₂, diminuindo assim a conversão, principalmente em baixas temperaturas^[56].

A não interferência da adição de CO₂ na conversão de CO para amostra Pt-Ce reforça a indicação que o cloro residual presente nesta amostra está “envenenando” a interface metal-suporte. Sem a interface platina-céria, este

catalisador se comporta frente à adição de CO₂ como um catalisador de platina suportado em óxidos não redutíveis, apresentando resultados semelhantes aos catalisadores de Pt suportado em alumina no trabalho de Koo e colaboradores^[61], no qual observou-se que a adição de CO₂ não afetou a conversão de CO.

Em altas temperaturas, a reação reversa do deslocamento gás-água (WGSr) é um possível responsável pela queda da conversão de CO, visto que esta reação é endotérmica ($\Delta H_r = 41 \text{ KJ.mol}^{-1}$)^[110]. Para ter conhecimento da extensão da reação WGSr nas condições de PROX, foi realizado um teste catalítico somente com H₂ (70%) e CO₂ (15%). Nos testes de WGSr com as amostras Pt@Ce, npPt@Ce e Pt-Ce, o CO começou a se formar somente em temperaturas acima de 150 °C e a quantidade de CO produzido é em torno de 1 % da quantidade de CO da alimentação de entrada da reação de PROX, indicando que a reação de WGSr não é o principal motivo pela diminuição da conversão de CO na presença de CO₂.

A seletividade a CO₂ para as três amostras não foi afetada significativamente pela adição de CO₂ no meio reacional, como pode ser observado na Figura 34b, 34d e 33f. Para as amostras Pt@Ce e npPt@Ce o CO₂ adicionado na mistura reacional afeta a interface metal-suporte impactando igualmente a oxidação do CO e do H₂, pois a oxidação destas duas moléculas nestes catalisadores ocorrem preferencialmente através da mobilidade do oxigênio pela interface metal-suporte. No catalisador Pt-Ce há indícios de que a reação de oxidação tanto do CO como do H₂ não ocorre através da interface metal-suporte, logo a adição de CO₂ não afeta as oxidações destas duas moléculas, não alterando a seletividade a CO₂.



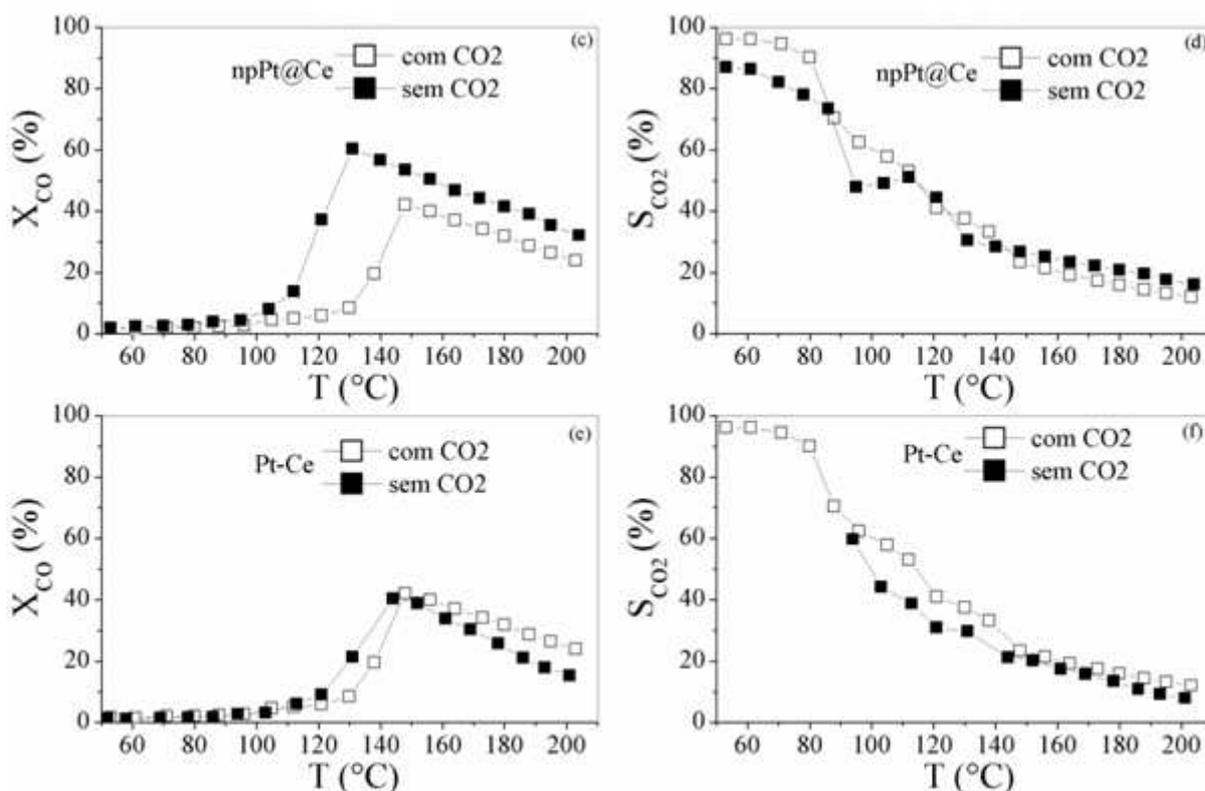


Figura 34: Conversão de CO (X_{CO}) para a amostra (a) Pt@Ce, (c) npPt@Ce e (c) Pt-Ce e Seletividade a CO₂ (S_{CO_2}) (b) Pt@Ce, (d) npPt@Ce e (f) Pt-Ce com e sem a adição de CO₂ na mistura reacional da reação de PROX-CO.

4.4.6. Adição de H₂O

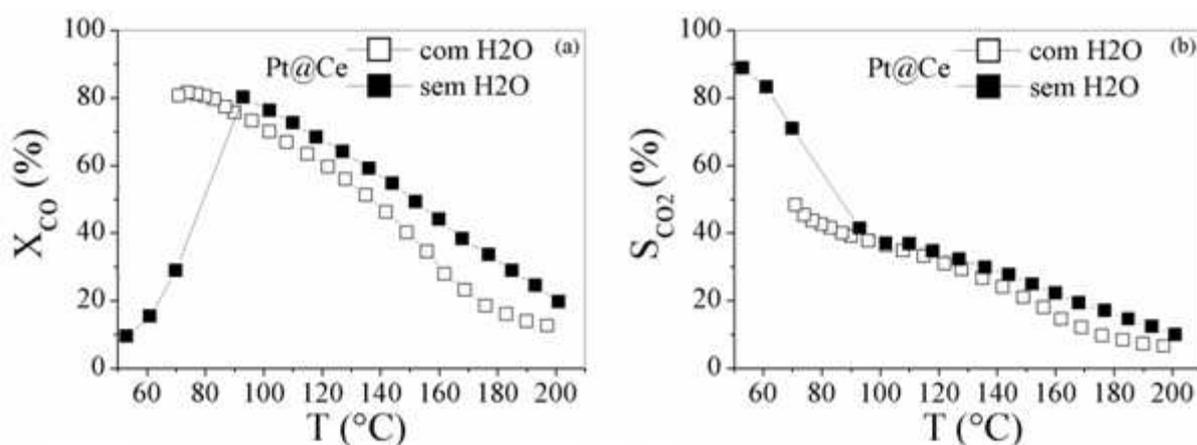
A mistura real de alimentação para a reação de PROX-CO é proveniente da reforma de hidrocarbonetos, seguida da reação de deslocamento gás-água, com isso a composição da mistura, além de possuir CO₂, também tem quantidades apreciáveis de H₂O. Assim, além de estudar o impacto do CO₂ como feito no item anterior, é necessário estudar a influência da adição de H₂O na mistura inicial da reação de PROX-CO.

Na Figura 35 é comparada a conversão de CO e a seletividade a CO₂ entre a reação de PROX-CO sem água e na presença de água, para as três amostras estudadas. Pode-se notar na Figura 35 que em todas as amostras a adição de H₂O aumentou o máximo de conversão de CO e o deslocou para menor temperatura. Já em altas temperaturas a adição de água leva a um efeito oposto, diminuindo a

conversão de CO. Apesar do visível impacto na conversão de CO, a seletividade não foi muito afetada pela adição de H₂O.

Os resultados mostrados na Figura 35 estão coerentes com os resultados da literatura para catalisadores de Pt suportado em óxidos redutíveis^[104] e com os resultados discutidos sobre a papel do H₂ na reação de PROX-CO. Através de modelagem microcinética^[111] foi proposto que em baixas temperaturas a água reage com CO ou com espécies formiatos na periferia da partícula metálica, como na reação de deslocamento gás-água de baixa temperatura (LTWSR). Na reação de PROX-CO utilizando uma mistura reacional ideal (na ausência de CO₂ e H₂O), a água que irá participar do mecanismo é formada pela oxidação do H₂. Com o aumento da conversão de CO com a adição de H₂O observado na Figura 35 se reforça a ideia de que a água participa de uma maneira positiva no mecanismo de PROX-CO para o catalisador de Pt suportado em céria.

A função da água na reação de PROX-CO ocorre na interface metal-suporte, com isso seria esperado que a água não impactasse na amostra Pt-Ce pois sua interface está comprometida devido à presença do cloro neste catalisador. Entretanto, pode-se observar na Figura 35f que a adição de água na reação para a amostra Pt-Ce interfere positivamente na conversão de CO, pode-se supor que a água neste caso possui a função de retirar o cloro residual que está presente no catalisador. Foi reportado na literatura que a lavagem com água quente pode eliminar cloro residual em catalisadores^[112], com a sua remoção a interação metal-suporte poderia ser favorecida, aumentando assim a atividade catalítica da amostra Pt-Ce.



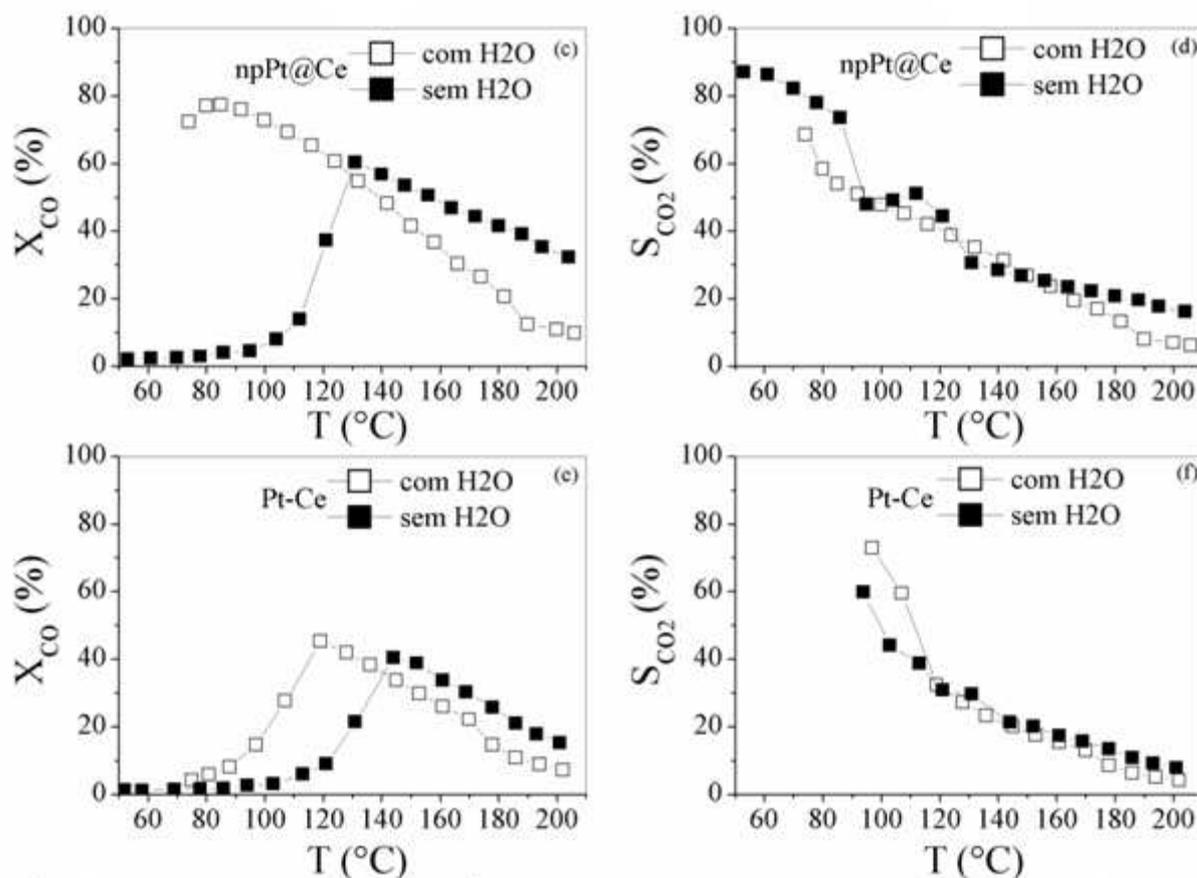


Figura 35: Conversão de CO (X_{CO}) para a amostra (a) Pt@Ce, (c) npPt@Ce e (c) Pt-Ce e seletividade a CO₂ (S_{CO_2}) (b) Pt@Ce, (d) npPt@Ce e (f) Pt-Ce com e sem a adição de H₂O na mistura reacional da reação de PROX-CO.

4.4.7. Estabilidade

Para os três catalisadores sintetizados foram realizados testes de estabilidade isotérmica em condições ideais da reação PROX-CO. Os catalisadores foram mantidos em seus máximos de conversão de CO e permaneceram neste estado por 10 h. Estes testes de estabilidade são mostrados na Figura 36 e observa-se que os três catalisadores se apresentaram muito estáveis, não ocorrendo desativação durante o tempo testado.

Um mecanismo de desativação de catalisadores metálicos é sua oxidação, visto que o meio reacional possui oxigênio. A estabilidade foi avaliada no máximo de conversão, situação onde ocorre a mínima cobertura de CO no catalisador metálico, mas mesmo nesta situação não ocorreu à oxidação da fase metálica. Estes

resultados estão de acordo com Lui e colaboradores^[50], que estudaram catalisadores de platina e metais do grupo da platina e mostraram que os mesmos possuem uma boa estabilidade catalítica, mesmo em condições reais de PROX-CO, com CO₂ e H₂O no meio reacional.

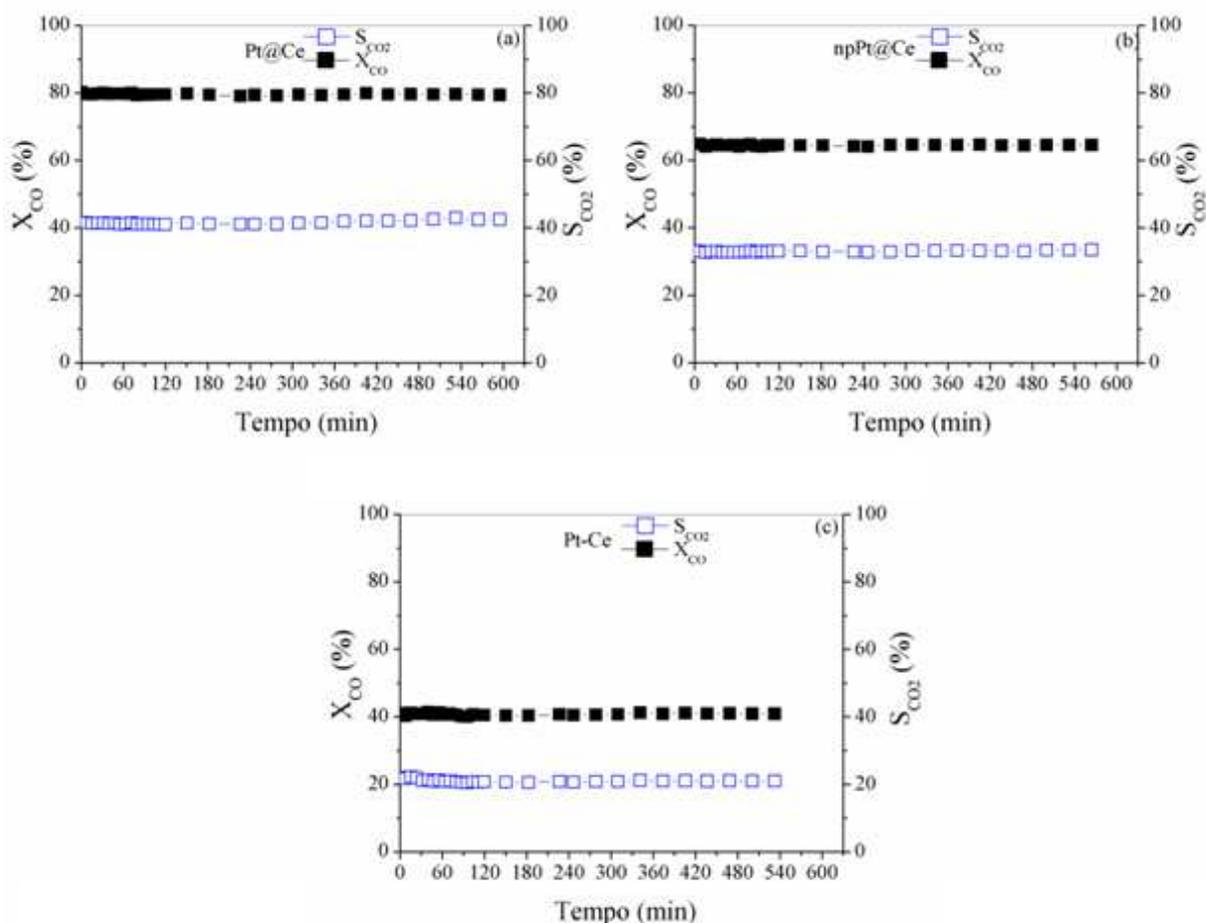


Figura 36: Teste de estabilidade isotérmica em condições ideais de reação PROX-CO durante 10 h: (a) Pt@Ce, (b) npPt@Ce e (c) Pt-Ce.

4.5. Avaliação catalítica em PROX-CO: Reator diferencial

Os experimentos em reator diferencial foram realizados em baixa conversão de CO, menor que 10 % com 10 mg de catalisador; estas condições foram escolhidas para tentar diminuir ao máximo problemas de difusão e de gradientes de concentração no reator.

Para encontrar as ordens de reação de CO e O₂ e a energia de ativação aparente, utilizamos a expressão de lei de potências para obter dados cinéticos para a reação de PROX-CO^[113,114]. Apesar de seguir um modelo cinético com muitas simplificações, estes dados são importantes para contribuir com o entendimento de como ocorre a reação de oxidação de CO sobre os catalisadores testados.

Tabela 9: Ordens de reação para o CO e O₂ e energia de ativação aparente para os catalisadores estudados neste trabalho e de alguns catalisadores da literatura.

Catalisador	Ordem do CO	Ordem do O ₂	Energia de ativação (KJ.mol ⁻¹)	Referência
Pt@Ce	-0,5	0	44	Neste trabalho
npPt@Ce	-0,5	0	58	Neste trabalho
Pt-Ce	-0,3	0,15	78	Neste trabalho
Pt-Al ₂ O ₃	-0,8	1,0	75	[115]
Pt-Al ₂ O ₃	-0,5	0,7	78	[115]
Pt-Al ₂ O ₃	-0,4	0,8	72-76	[115]
CuO-CeO ₂	-0,7	0	55	[113]

4.5.1. Ordem de reação de CO e O₂

A Figura 37 contém os gráficos da taxa de reação de CO em função da variação da pressão de CO com pressão de O₂ constante para cada catalisador; a inclinação da reta representa a ordem de reação para CO. A Tabela 9 mostra os resultados. Estes valores de ordem de reação do CO estão de acordo com dados da literatura para catalisadores de platina para oxidação de CO, que pode variar de -0,4 até -0,8. A comparação dos valores de ordem de reação e energia de ativação aparente das amostras deste trabalho e de alguns valores da literatura pode ser visualizada na Tabela 9.

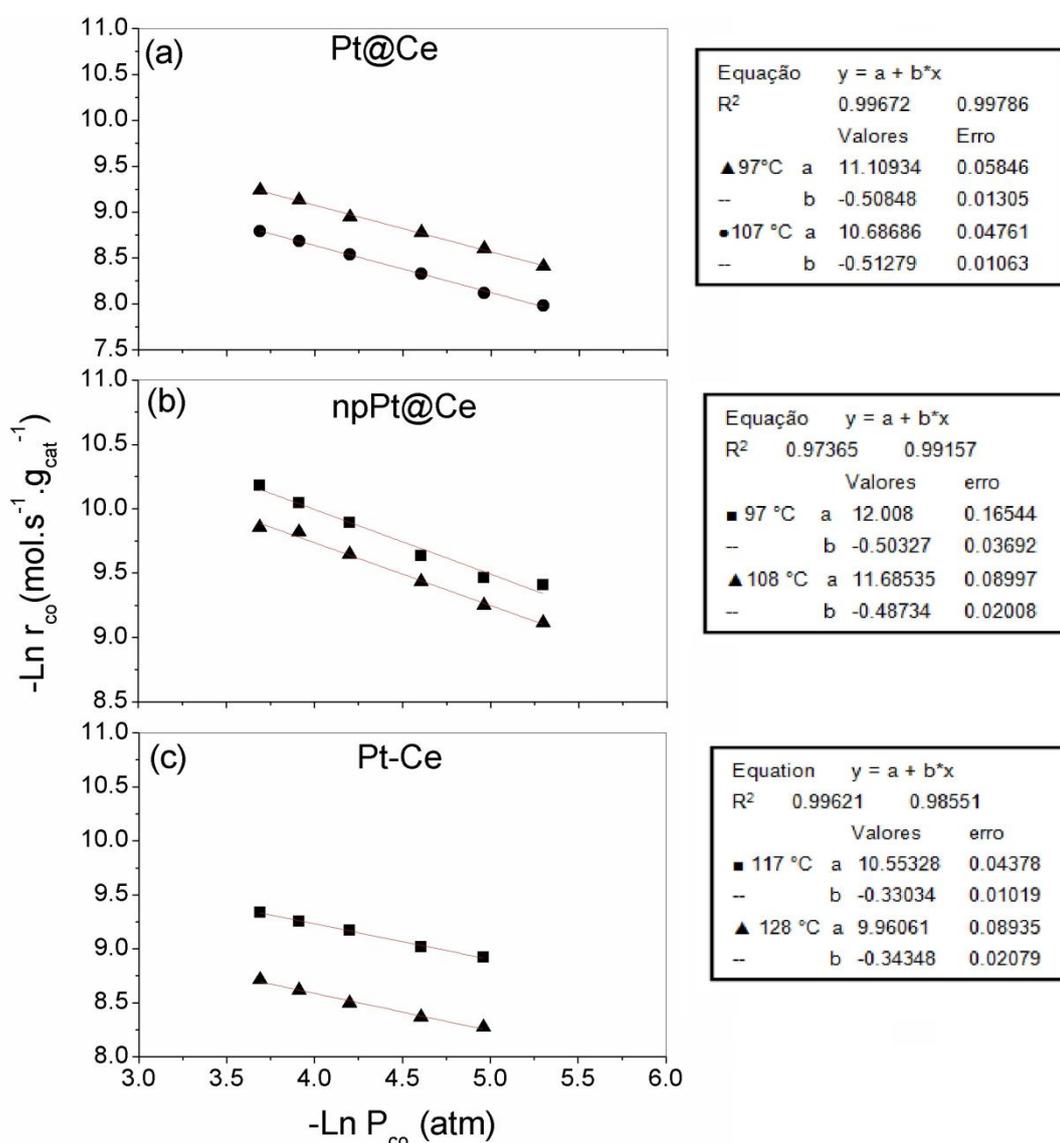


Figura 37: Gráficos do logaritmo da taxa de reação em função do logaritmo da pressão de CO, com a equação do ajuste linear: (a) Pt@Ce, (b) npPt@Ce e (c) Pt-Ce.

A ordem de reação do O₂ na oxidação de CO utilizando os catalisadores sintetizados foi encontrada seguindo o mesmo procedimento gráfico anterior (Figura 38). A ordem de reação do O₂ para as amostras Pt@Ce e npPt@Ce é igual a 0, enquanto para a amostra Pt-Ce é de 0,15. Com os valores da ordem de reação do CO e do O₂ pode-se escrever a lei de velocidade para a oxidação de CO:

$$(Pt@Ce \text{ e } npPt@Ce) \rightarrow r_{co} = k.P_{co}^{-0,5} . P_{O_2}^0 \tag{31}$$

$$(Pt-Ce) \rightarrow r_{co} = k.P_{co}^{-0,3} . P_{O_2}^{0,15} \tag{32}$$

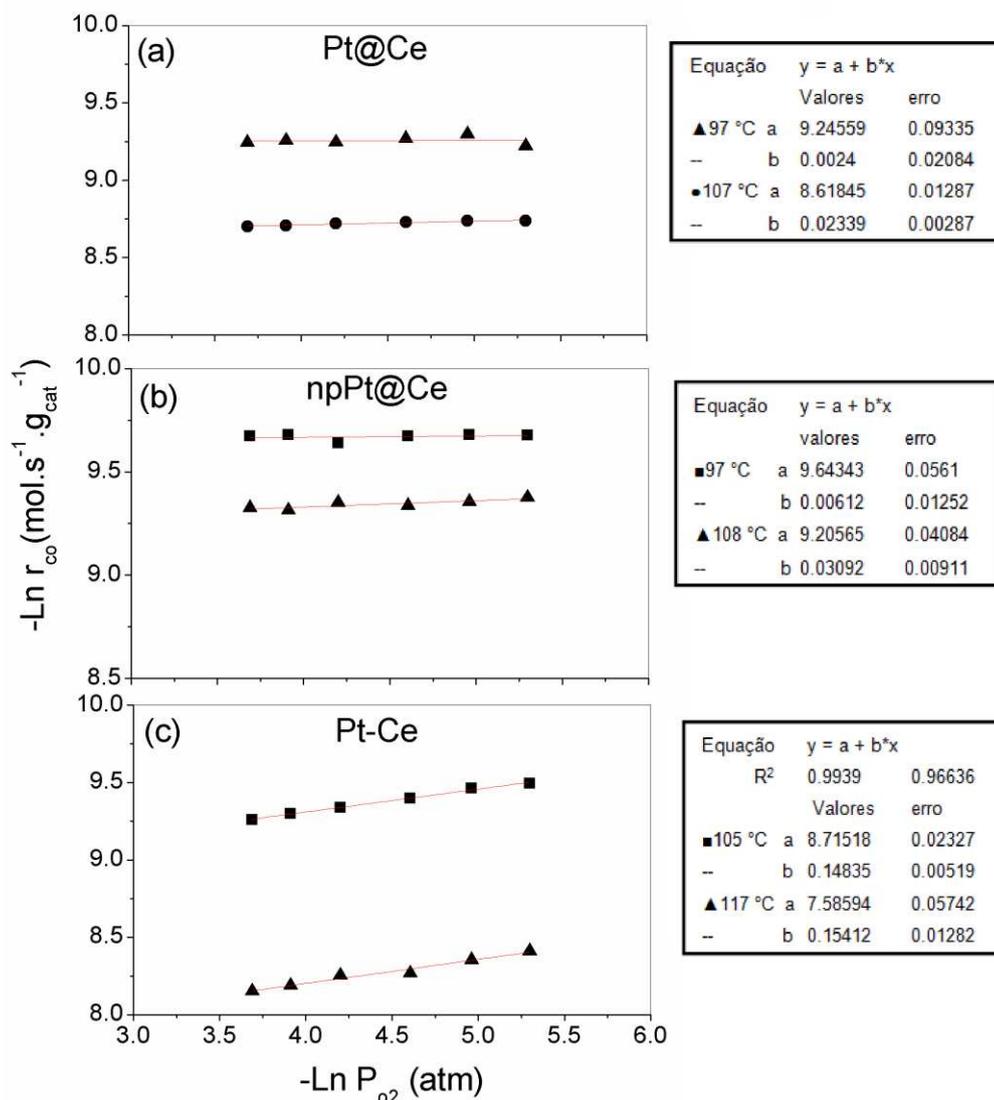


Figura 38: Gráficos do logaritmo da taxa de reação em função do logaritmo da pressão de O₂, com a equação do ajuste linear: (a) Pt@Ce, (b) npPt@Ce e (c) Pt-Ce.

As amostras Pt@Ce e npPt@Ce apresentam a mesma lei de velocidade para a reação de oxidação de CO, no qual a ordem de reação do O₂ é igual a 0 ou seja a taxa de reação é independente da pressão do O₂, reforçando que a oxidação do CO nestes catalisadores ocorre via oxigênio do suporte de céria. Tal fato indica que a reação segue o modelo de Mars-van Krevelen, mecanismo que necessita da interface metal-suporte livre para que possa ocorrer o *spillover* de oxigênio do suporte para o metal no qual o CO estaria adsorvido.

Por outro lado a amostra Pt-Ce possui uma lei de velocidade em que a ordem de reação do O_2 é diferente de zero, este catalisador possui uma dependência do O_2 da mistura reacional, indicando que neste catalisador uma certa parte da reação segue o modelo Langmuir-Hinshelwood, no qual a oxidação do CO ocorre através do O_2 adsorvido sobre a platina. Este catalisador difere dos outros neste aspecto devido à presença do cloro residual que bloqueia os sítios de interface metal-suporte e também ocupa as vacâncias de oxigênio da cérria, dificultando assim o mecanismo reacional pelo modelo de Mars-van Krevelen. Com isso a reação da oxidação de CO começa a seguir o modelo de Langmuir-Hinshelwood, mecanismo que ocorre geralmente em catalisadores de platina suportados em óxidos não redutíveis.

4.5.2. Energia de ativação aparente

Utilizou-se a equação de Arrhenius para encontrar a energia de ativação aparente para cada catalisador na oxidação de CO em condições de PROX. Substituiu-se na lei de velocidade a expressão da constante cinética dada na equação de Arrhenius, com isso construiu-se os gráficos apresentados na Figura 38, aplicando os dados de taxa de reação em função da temperatura.

A energia de ativação aparente encontrada a partir da análise gráfica para as amostras Pt@Ce, npPt@Ce e Pt-Ce é de aproximadamente 44, 58 e 78 $KJ.mol^{-1}$, respectivamente, como pode ser visto na Figura 39. Como podemos observar na Tabela 9 as energias de ativação para catalisadores de Pt suportados em óxidos não redutíveis é maior do que os catalisadores Pt@Ce e npPt@Ce, isto se deve a interação metal-óxido redutível e a mobilidade de oxigênio do óxido, que leva a uma menor energia de ativação do CO nestes catalisadores. Era esperado que o catalisador Pt-Ce tivesse uma energia de ativação menor que os catalisadores de platina suportado em óxidos não redutíveis, mas esta amostra possui uma energia de ativação comparável com catalisadores de platina suportado em alumina, como pode ser observado na Tabela 9. Este fato é um outro forte indício de que o cloro residual presente nesta amostra está bloqueando a interface Pt-CeO₂ do catalisador e diminuindo o acesso do oxigênio da cérria ao CO adsorvido na Pt, fazendo a amostra Pt-Ce se comportar como um catalisador de Pt suportada em óxidos não redutíveis.

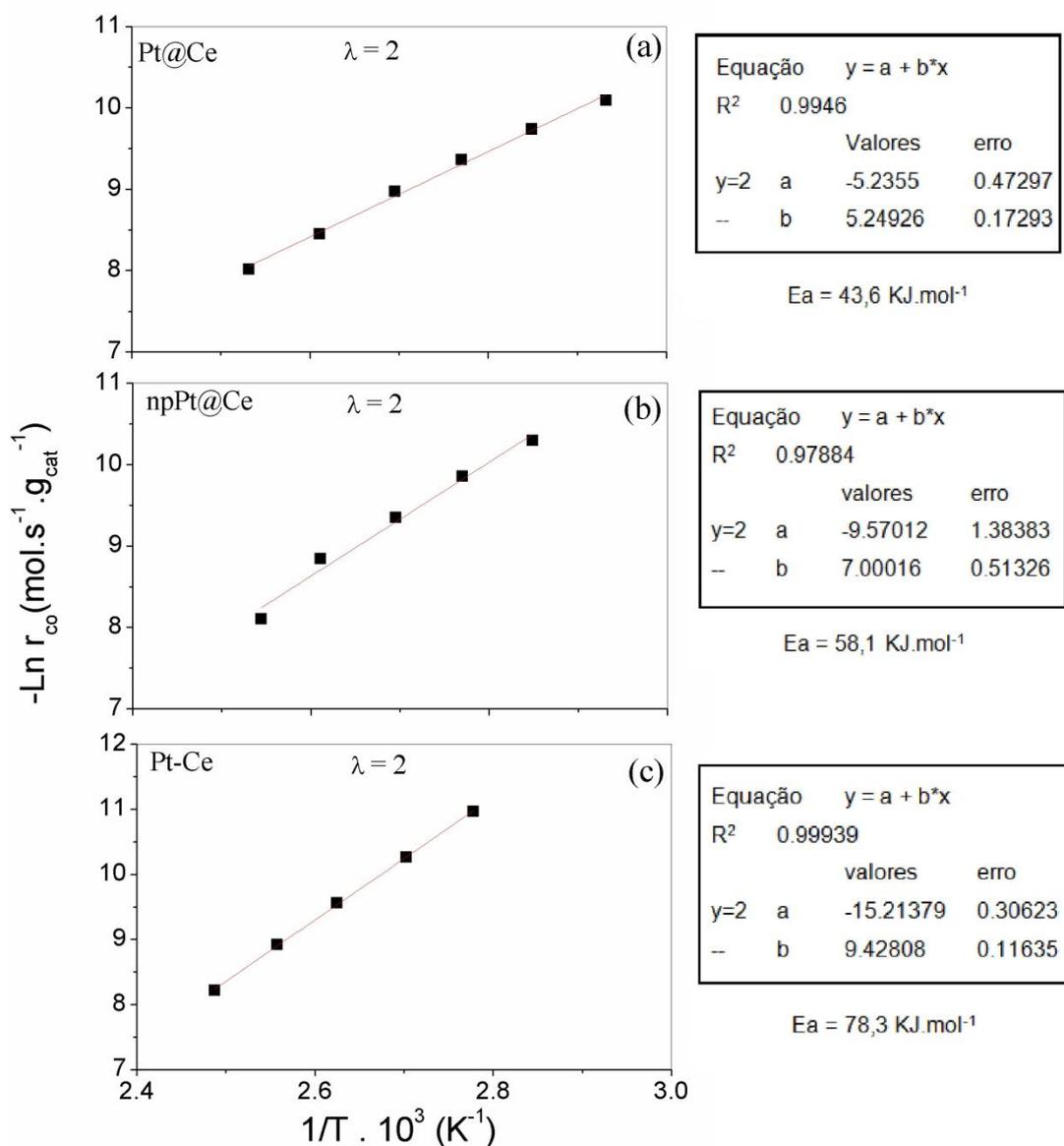


Figura 39: Gráficos do logaritmo da taxa de reação em função do inverso da temperatura, com a equação do ajuste linear: (a) Pt@Ce, (b) npPt@Ce e (c) Pt-Ce.

5. CONCLUSÕES

A síntese hidrotérmica na presença de glicose é uma alternativa para obter catalisadores ativos e estáveis de Pt em CeO₂ para a reação de PROX-CO. A etapa de calcinação é de extrema importância para a formação do óxido de cério, para eliminação da matriz carbônica, para a formação do CeO₂ e para suas propriedades texturais.

Todos os catalisadores foram sintetizados com precursores clorados, porém somente a amostra feita por impregnação úmida apresentou cloro no catalisador no seu estado final. A partir das caracterizações dos catalisadores pode-se concluir que o cloro residual presente na amostra preparada pelo método de impregnação úmida (Pt-Ce) influenciou diretamente na redutibilidade do catalisador e na capacidade de adsorção de CO.

A síntese assistida por glicose que utiliza como precursor metálico o sal de platina (Pt@Ce) leva à formação de um catalisador com fase metálica dispersa por todo o suporte, diferentemente dos catalisadores de ouro preparados pela mesma síntese, que leva à formação de uma estrutura caroço-casca. Esta amostra sintetizada à partir do sal de platina (Pt@Ce) apresentou maior atividade, mas os resultados promissores obtidos utilizando partículas pré-formadas (npPt@Ce) abrem a perspectiva de fazer um estudo detalhado em função do tamanho da partícula de Pt.

Observando a redutibilidade da platina pode-se concluir que, no catalisador final, mesmo usando nanopartículas metálicas pré-formadas (npPt@Ce), as nanopartículas se apresentam oxidadas superficialmente, sendo necessária uma redução prévia para a utilização nos testes catalíticos.

Relacionando os dados do estudo da redutibilidade da fase metálica com os dados catalíticos, pode-se notar que a etapa de redução é de extrema importância para a atividade catalítica dos catalisadores estudados. À partir dos dados catalíticos, foi possível esclarecer e reforçar pontos importantes sobre a reação de PROX-CO, como o aumento da quantidade de O₂ que promove um aumento na conversão de CO, mas por outro lado, conduz à uma diminuição na seletividade à CO₂.

A comparação entre o comportamento dos catalisadores na reação de PROX-CO e OX-CO esclareceu a interferência do cloro residual na atividade nas duas reações. Também foi possível sugerir que a presença do cloro residual no catalisador leva à uma diminuição da atividade catalítica na faixa de temperatura estudada.

A adição de CO_2 na mistura reacional leva a uma diminuição da conversão de CO para as amostras sem cloro residual, porém para a amostra com cloro residual não ocorre mudança na conversão de CO. Estes dados reforçam que nesta faixa de temperatura a adição de CO_2 leva a desativação devido à formação de carbonatos na interface metal-suporte. Também se pode concluir com base nos experimentos realizados que a reação WGSR não contribui para a diminuição da quantidade de CO convertida nos catalisadores estudados. Com os testes de PROX-CO na presença de vapor d'água foi possível concluir que a água tem um papel benéfico na conversão de CO em baixa temperatura, e também possui a função de eliminar o cloro residual na amostra que o contém.

A partir dos testes em reator diferencial foi possível entender melhor o mecanismo de reação em cada catalisador; com base nos valores das ordens de reação e energia de ativação aparente foi possível concluir que as amostras seguem preferencialmente o modelo cinético de Mars-van Krevelen. Além disso, os resultados reforçam que o cloro está presente na interface metal-suporte do catalisador Pt-Ce, pois a ordem de reação para o O_2 é diferente de zero.

6. PERSPECTIVAS

A partir dos resultados obtidos neste trabalho, pode-se propor a realização dos seguintes trabalhos futuros que podem completar e colaborar com as conclusões obtidas. Tendo em mente que a síntese hidrotérmica assistida por glicose é um método recente e pouco aplicado na produção de catalisadores, um trabalho adicional importante seria estudar a produção de outros catalisadores pelo método hidrotérmico assistido por glicose com outros óxidos como La_2O_3 , ZrO_2 ou óxidos mistos e outros metais.

Outro trabalho que ajudaria no entendimento da interface metal-suporte durante a reação catalítica, seria estudar e comparar catalisadores npPt@Ce com diferentes tamanhos de nanopartículas de platina na reação de PROX-CO. Outro fato discutido neste trabalho foi a presença do cloro residual no catalisador, para uma melhor discussão sobre este assunto seria importante uma avaliação do efeito de diferentes porcentagens de cloro residual nas propriedades estruturais, eletrônicas e catalíticas.

Quanto ao trabalho feito sobre a reação de PROX é muito importante avaliar o comportamento catalítico dos catalisadores para a reação de PROX-CO alimentados com CO_2 e H_2O ao mesmo tempo (condições real), obtendo as ordens de reação e energia de ativação nesta condição.

8. REFERÊNCIAS

- [1] A. Kirubakaran, S. Jain, R. K. Nema, *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2009**, *13*, 2430–2440.
- [2] S. Pongstabodee, S. Monyanon, A. Luengnaruemitchai, *Int. J. Hydrogen Energy* **2012**, *37*, 4749–4761.
- [3] C.-F. Yan, H. Chen, R.-R. Hu, S. Huang, W. Luo, C. Guo, M. Li, W. Li, *Int. J. Hydrogen Energy* **2014**, *39*, 18695–18701.
- [4] Y. H. Kim, E. D. Park, H. C. Lee, D. Lee, *Appl. Catal. A Gen.* **2009**, *366*, 363–369.
- [5] T. Komatsu, M. Takasaki, K. Ozawa, S. Furukawa, A. Muramatsu, *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 10483–10491.
- [6] S. H. Lee, H. Jung, Y. Yoon, B. Kwak, K. Lee, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **2006**, *159*, 625–628.
- [7] J. L. Ayastuy, A. Gurbani, M. P. González-Marcos, M. A. Gutiérrez-Ortiz, *Int. J. Hydrogen Energy* **2012**, *37*, 1993–2006.
- [8] Y. H. Kim, S.-D. Yim, E. D. Park, *Catal. Today* **2012**, *185*, 143–150.
- [9] J. D. S. L. Fonseca, H. S. Ferreira, N. Bion, L. Pirault-Roy, M. D. C. Rangel, D. Duprez, F. Epron, *Catal. Today* **2012**, *180*, 34–41.
- [10] J. Fonseca, S. Royer, N. Bion, L. Pirault-Roy, M. D. C. Rangel, D. Duprez, F. Epron, *Appl. Catal. B Environ.* **2012**, *128*, 10–20.
- [11] K. Liu, A. Wang, T. Zhang, *ACS Catal.* **2012**, *2*, 1165–1178.
- [12] M. Cargnello, J. J. D. Jaen, J. C. H. Garrido, K. Bakhmutsky, T. Montini, J. J. C. Gamez, R. J. Gorte, P. Fornasiero, *Science*. **2012**, *337*, 713–717.
- [13] H.-P. Zhou, H.-S. Wu, J. Shen, A.-X. Yin, L.-D. Sun, C.-H. Yan, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 4998–9.
- [14] J. Qi, J. Chen, G. Li, S. Li, Y. Gao, Z. Tang, *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5*, 8937.
- [15] Z. W. Seh, S. Liu, S.-Y. Zhang, K. W. Shah, M.-Y. Han, *Chem. Commun. (Camb)*. **2011**, *47*, 6689–91.
- [16] Y. Hu, K. Tao, C. Wu, C. Zhou, H. Yin, S. Zhou, *J. Phys. Chem. C* **2013**, 8974.
- [17] S. Shafiee, E. Topal, *Appl. Energy* **2010**, *87*, 988–1000.
- [18] C. Consumption, *BP Stat. Rev. World Energy June 2017 Prim. energy 66 th*

- Ed. 2017*, 66.
- [19] F. Fuels, in *Sustain. Energy Syst. Appl.*, **2011**, p. 169.
- [20] A. Z. Ā, L. Chiari, *Energy Policy* **2010**, 38, 1–3.
- [21] X. Tang, M. Hook, *Energy Policy* **2013**, 52, 797–809.
- [22] N. L. Panwar, S. C. Kaushik, S. Kothari, *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2011**, 15, 1513–1524.
- [23] S. Mekhilef, R. Saidur, A. Safari, *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2012**, 16, 981–989.
- [24] S. Curtin, J. Gangi, *Fuel Cell Technologies Market Report 2015*, Washington, D.C., **2015**.
- [25] Y. Wang, K. S. Chen, J. Mishler, S. Chan, X. Cordobes, *Appl. Energy* **2011**, 88, 981–1007.
- [26] W. R. W. Daud, R. E. Rosli, E. H. Majlan, S. A. A. Hamid, R. Mohamed, *Renew. Energy* **2017**, DOI 10.1016/j.renene.2017.06.027.
- [27] S. Scirè, C. Crisafulli, P. M. Riccobene, G. Patanè, A. Pistone, *Appl. Catal. A Gen.* **2012**, 417–418, 66–75.
- [28] J. L. Ayastuy, E. Fernández-Puertas, M. P. González-Marcos, M. a. Gutiérrez-Ortiz, *Int. J. Hydrogen Energy* **2012**, 37, 7385–7397.
- [29] R. Fiorenza, C. Crisafulli, S. Scir, V. A. Doria, S. Chimiche, *Int. J. Hydrogen Energy* **2016**, 1–9.
- [30] C.-Y. Huang, Y.-Y. Chen, C.-C. Su, C.-F. Hsu, *J. Power Sources* **2007**, 174, 294–301.
- [31] G. Sedmak, S. Hoř, *J. Catal.* **2003**, 213, 135–150.
- [32] R. Kydd, D. Ferri, P. Hug, J. Scott, W. Y. Teoh, R. Amal, *J. Catal.* **2011**, 277, 64–71.
- [33] R. Pereñíguez, A. Caballero, D. Ferri, *Catal. Commun.* **2017**, 92, 75–79.
- [34] A. Davo, J. A. Anderson, *ACS Catal.* **2016**, 6, 1723–1731.
- [35] S. Rico-francés, E. O. Jardim, T. A. Wezendonk, F. Kapteijn, J. Gascon, A. Sepúlveda-escribano, E. V Ramos-fernandez, *Applied Catal. B, Environ.* **2016**, 180, 169–178.
- [36] J. Ayastuy, a Gilrodriguez, M. Gonzalezmarcos, M. Gutierrezortiz, *Int. J. Hydrogen Energy* **2006**, 31, 2231–2242.
- [37] P. V. Gosavi, R. B. Biniwale, *Int. J. Hydrogen Energy* **2012**, 37, 3958–3963.

- [38] C. Galletti, S. Specchia, G. Saracco, V. Specchia, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2008**, 5304–5312.
- [39] Y. H. Kim, J. E. Park, H. C. Lee, S. H. Choi, E. D. Park, *Appl. Catal. B Environ.* **2012**, 127, 129–136.
- [40] I. Miguel-garcía, Á. Berenguer-murcia, D. Cazorla-amorós, *Appl. Catal. B Environ.* **2010**, 98, 161–170.
- [41] L. Piccolo, S. Nassreddine, F. Morfin, *Catal. Today* **2012**, 189, 42–48.
- [42] K. N. A. Mart, *Appl. Catal. B, Environ.* **2016**, 188, 292–304.
- [43] G. Landi, P. S. Barbato, A. Di Benedetto, L. Lisia, *Appl. Catal. B, Environ.* **2015**, 181, 727–737.
- [44] K. Yang, C. Meng, L. Lin, X. Peng, X. Chen, X. Wang, W. Dai, *Catal. Sci. Technol.* **2015**, 6, 829–839.
- [45] M. Khasu, T. Nyathi, D. J. Morgan, G. J. Hutchings, M. Claeys, N. Fischer, *Catal. Sci. Technol.* **2017**, 7, 4806–4817.
- [46] Y. Yoshida, Y. Izumi, *Catal. Surv. from Asia* **2016**, 20, 141–166.
- [47] F. Mariño, C. Descorme, D. Duprez, *Appl. Catal. B Environ.* **2004**, 54, 59–66.
- [48] Y.-W. Chen, D.-S. Lee, H.-J. Chen, *Int. J. Hydrogen Energy* **2012**, 37, 15140–15155.
- [49] S. Alayoglu, A. U. Nilekar, M. Mavrikakis, B. Eichhorn, *Nat. Mater.* **2008**, 7, 333–8.
- [50] Y. Liu, B. Liu, Y. Liu, Q. Wang, W. Hu, P. Jing, L. Liu, S. Yu, J. Zhang, *Applied Catal. B, Environ.* **2013**, 142–143, 615–625.
- [51] Y. Lou, J. Liu, *Chem. Commun.* **2017**, 53, 9020–9023.
- [52] B. M. Sollier, M. R. Lo, E. E. Miro, A. V Boix, *Int. J. Hydrogen Energy* **2014**, 9, 3719.
- [53] S. Monyanon, A. Luengnaruemitchai, S. Pongstabodee, *Int. J. Hydrogen Energy* **2010**, 35, 3234–3242.
- [54] J. Kugai, T. Moriya, S. Seino, T. Nakagawa, Y. Ohkubo, H. Nitani, H. Daimon, T. a. Yamamoto, *Int. J. Hydrogen Energy* **2012**, 37, 4787–4797.
- [55] Z. Zhao, X. Lin, R. Jin, G. Wang, T. Muhammad, *Appl. Catal. B Environ.* **2012**, 115–116, 53–62.
- [56] P. Gawade, B. Bayram, A.-M. C. Alexander, U. S. Ozkan, *Appl. Catal. B Environ.* **2012**, 128, 21–30.

- [57] Z. Wu, H. Zhu, Z. Qin, H. Wang, J. Ding, L. Huang, J. Wang, *Fuel* **2010**, 1–5.
- [58] T. Caputo, L. Lisi, R. Pirone, G. Russo, *Appl. Catal. A Gen.* **2008**, *348*, 42–53.
- [59] X. Yan, A. Zhang, M. Gao, S. Zeng, *J. Rare Earths* **2017**, 1–6.
- [60] D. S. Paz, S. Damyanova, L. R. Borges, J. B. O. Santos, J. M. C. Bueno, *Appl. Catal. A, Gen.* **2017**, *548*, 164–178.
- [61] K. Y. Koo, U. H. Jung, W. L. Yoon, *Int. J. Hydrogen Energy* **2014**, *39*, 5696–5703.
- [62] C. S. Polster, R. Zhang, M. T. Cyb, J. T. Miller, C. D. Baertsch, *J. Catal.* **2010**, *273*, 50–58.
- [63] O. Pozdnyakova, D. Teschner, a Wootsch, J. Krohnert, B. Steinhauer, H. Sauer, L. Toth, F. Jentoft, a Knopgericke, Z. Paal, *J. Catal.* **2006**, *237*, 17–28.
- [64] P. Pillonel, S. Derrouiche, A. Bourane, F. Gaillard, P. Vernoux, D. Bianchi, *Appl. Catal. A Gen.* **2005**, *278*, 223–231.
- [65] O. Pozdnyakova-Tellingner, D. Teschner, J. Krohnert, F. C. Jentoft, A. Knopgericke, R. Schlogl, A. Wootsch, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 5426–5431.
- [66] O. H. Laguna, M. I. Domínguez, S. Oraá, A. Navajas, G. Arzamendi, L. M. Gandía, M. a. Centeno, M. Montes, J. a. Odriozola, *Catal. Today* **2013**, *203*, 182–187.
- [67] L. Ilieva, G. Pantaleo, I. Ivanov, R. Zanella, J. W. Sobczak, W. Lisowski, A. M. Venezia, D. Andreeva, *Catal. Today* **2011**, *175*, 411–419.
- [68] H. P. Bideberripe, J. M. Ramallo-López, S. J. a. Figueroa, M. a. Jaworski, M. L. Casella, G. J. Siri, *Catal. Commun.* **2011**, *12*, 1280–1285.
- [69] G. Avgouropoulos, T. Ioannides, H. Matralis, *Appl. Catal. B Environ.* **2005**, *56*, 87–93.
- [70] J. Lu, C. Aydin, N. D. Browning, B. C. Gates, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2012**, *51*, 5842–6.
- [71] J. Lu, C. Aydin, N. D. Browning, B. C. Gates, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 5022–5.
- [72] A. Kulkarni, M. Chi, V. Ortalan, N. D. Browning, B. C. Gates, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2010**, *49*, 10089–92.
- [73] N. E. Motl, E. Ewusi-Annan, I. T. Sines, L. Jensen, R. E. Schaak, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 19263–19269.
- [74] S. H. Joo, J. Y. Park, C.-K. Tsung, Y. Yamada, P. Yang, G. a Somorjai, *Nat.*

- Mater.* **2009**, *8*, 126–31.
- [75] C. M. Y. Yeung, F. Meunier, R. Burch, D. Thompsett, S. C. Tsang, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 8540–3.
- [76] X. Sun, J. Liu, Y. Li, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 2039–2047.
- [77] C. Engelbrekt, K. H. Sørensen, T. Lübcke, J. Zhang, Q. Li, C. Pan, N. J. Bjerrum, J. Ulstrup, *J. Chem. Phys. Phys. Chem.* **2010**, *11*, 2844–53.
- [78] K. Paclawski, B. Streszewski, W. Jaworski, M. Luty-Błoch, K. Fitzner, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **2012**, *413*, 208–215.
- [79] J. Liu, G. Qin, P. Raveendran, Y. Ikushima, Y. Ikushima, *Chemistry* **2006**, *12*, 2131–8.
- [80] Y. Shin, I.-T. Bae, G. J. Exarhos, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **2009**, *348*, 191–195.
- [81] S. Wang, J. Zhang, J. Jiang, R. Liu, B. Zhu, M. Xu, Y. Wang, J. Cao, M. Li, Z. Yuan, et al., *Microporous Mesoporous Mater.* **2009**, *123*, 349–353.
- [82] U. Holzwarth, N. Gibson, *Nat. Nanotechnol.* **2011**, *6*, 21027.
- [83] P. H. Emmett, *J. Am. Chem. Soc.* **1936**, *407*.
- [84] S. Calvin, S. X. Luo, J. K. McGuinness, E. Anderson, A. Lehman, K. H. Wee, L. K. Kurihara, **2005**, *233102*, 8–11.
- [85] B. Veisz, *Langmuir* **2003**, 4817–4824.
- [86] H. Lee, S. E. Habas, S. Kveskin, D. Butcher, G. A. Somorjai, P. Yang, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2006**, *45*, 7824–8.
- [87] M. Li, W. Li, S. Liu, *Carbohydr. Res.* **2011**, *346*, 999–1004.
- [88] X. Du, L. Dong, C. Li, Y. Liang, Y. Chen, *Langmuir* **1999**, *15*, 1693–1697.
- [89] E. O. Jardim, S. Rico-Francés, F. Coloma, J. a Anderson, J. Silvestre-Albero, A. Sepúlveda-Escribano, *J. Colloid Interface Sci.* **2015**, *443*, 45–55.
- [90] J. Silvestre-Albero, F. Coloma, A. Sepúlveda-Escribano, F. Rodríguez-Reinoso, *Appl. Catal. A Gen.* **2006**, *304*, 159–167.
- [91] A. P. Ferreira, D. Zanchet, J. C. S. Araújo, J. W. C. Liberatori, E. F. Souza-aguiar, F. B. Noronha, J. M. C. Bueno, *J. Catal.* **2009**, *263*, 335–344.
- [92] and D. C. K. M. Vaarkamp, F.S. Modica, J.T. Miller, *J. Catal.* **1993**, *144*, 611–626.
- [93] S. M. Kozlov, K. M. Neyman, *J. Catal.* **2016**, *344*, 507–514.
- [94] M. Vaarkamp, J. T. Miller, F. S. Modica, D. C. Koningsberger, *J. Catal.* **1996**,

- 163, 294–305.
- [95] K. C. Petalidou, A. M. Efstathiou, *Appl. Catal. B Environ.* **2013**, 140–141, 333–347.
- [96] M. M. Khan, S. A. Ansari, D. Pradhan, D. H. Han, J. Lee, M. H. Cho, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2014**, 53, 9754–9763.
- [97] J. A. van Bokhoven, C. Paun, J. Singh, *J. Phys. Chem. C* **2014**, 118, 13432–13443.
- [98] B. A. Riguetto, S. Damyanova, G. Gouliev, C. M. P. Marques, L. Petrov, J. M. C. Bueno, **2004**, 5349–5358.
- [99] J. A. Anderson, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2003**, 5, 208–216.
- [100] T. Jin, Y. Zhou, G. J. Mains, J. M. White, *J. Phys. Chem.* **1987**, 91, 5931–5937.
- [101] H. R. Siddiqui, X. Guo, J. T. Yates, *Surf. Sci.* **1987**, 191, 813–818.
- [102] J. Xu, J. T. Y. Jr, J. Xu, J. T. Yates, *J. Chem. Phys.* **1998**, 99, 8617.
- [103] H. Zhang, D. Lin, G. Xu, J. Zheng, N. Zhang, Y. Li, B. H. Chen, *Int. J. Hydrogen Energy* **2015**, 40, 1742–1751.
- [104] O. Pozdnyakova, D. Teschner, a Wootsch, J. Krohnert, B. Steinhauer, H. Sauer, L. Toth, F. Jentoft, a Knopgericke, Z. Paal, *J. Catal.* **2006**, 237, 1–16.
- [105] C. S. Polster, R. Zhang, M. T. Cyb, J. T. Miller, C. D. Baertsch, *J. Catal.* **2010**, 273, 50–58.
- [106] Y. Gao, W. Wang, S. Chang, W. Huang, *ChemCatChem* **2013**, 5, 3610–3620.
- [107] J. Han, H. J. Kim, S. Yoon, H. Lee, *J. Mol. Catal. A Chem.* **2011**, 335, 82–88.
- [108] O. Pozdnyakova-tellinger, D. Teschner, J. Kro, F. C. Jentoft, A. Knop-gericke, R. Schlo, A. Wootsch, **2007**, 5426–5431.
- [109] V. D. Araújo, J. D. a. Bellido, M. I. B. Bernardi, J. M. Assaf, E. M. Assaf, *Int. J. Hydrogen Energy* **2012**, 37, 5498–5507.
- [110] A. Manasilp, E. Gulari, *Appl. Catal. B Environ.* **2002**, 37, 17–25.
- [111] A. B. Mhadeshwar, D. G. Vlachos, *J. Phys. Chem. B* **2004**, 108, 15246–15258.
- [112] I. Kocemba, J. M. Rynkowski, I. Dobrosz-go, *Appl. Catal. B Environ.* **2009**, 88, 83–97.
- [113] Ñ. Moreno, G. T. Baronetti, M. A. Laborde, F. J. Marin, **2008**, 33, 3538–3542.
- [114] T. Caputo, L. Lisi, R. Pirone, G. Russo, F. li, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2007**, 46, 6793–6800.
- [115] A. Moscu, L. Veyre, F. Meunier, Y. Schuurman, *Catal. Today* **2015**, 2–7.



Copyright © 2017 American Scientific Publishers
All rights reserved
Printed in the United States of America

Article

Journal of
Nanoscience and Nanotechnology
Vol. 17, 1–8, 2017
www.aspbs.com/jnn

Pt-CeO₂ Catalysts Synthesized by Glucose Assisted Hydrothermal Method: Impact of Calcination Parameters on the Structural Properties and Catalytic Performance in PROX-CO

Diego R. Carvalho, Isaias B. Aragao, and Daniela Zanchet*

Institute of Chemistry, University of Campinas–UNICAMP, C.P. 6154, 13083-970, Campinas, SP, Brazil

We synthesized Pt supported catalysts by the glucose assisted hydrothermal method, in which a carbon template was used to form a porous CeO₂ structure upon calcination. Special emphasis was given to evaluate the influence of calcination parameters in the structural and textural properties of the catalysts and the final impact in the catalytic activity of CO oxidation reaction under hydrogen rich atmosphere (PROX-CO). We show that at 350 °C the carbon matrix was already mostly burnt and that higher temperatures and holding times mostly increase the CeO₂ crystallite sizes. The sample prepared at 350 °C presented the highest surface area, 106 m²·g⁻¹, in comparison to 60–70 m²·g⁻¹ obtained for all other conditions. Transmission electron microscopy images of the catalyst calcined at 600 °C for 6 h showed 200 nm spheres formed by aggregation of ceria crystallites with crystalline domains of about 20 nm. All samples showed similar catalytic activity in PROX-CO indicating that the creation of the catalytic sites were mostly determined during the synthesis conditions and the catalytic performance were not deeply affected by the CeO_x properties.

Keywords:

1. INTRODUCTION

Alternatives for energy production to provide both high energy efficiency and low waste generation are currently on demand. Among them, the polymer electrolyte membrane fuel cell (PEMFC) has attracted visibility due to its low operation temperature for portable and/or mobile applications.^{1–4} The energy vector used in PEMFC is hydrogen (H₂), usually obtained from catalytic reforming of hydrocarbons, alcohol and biomass.^{5–7} This H₂ stream carries large amounts of carbon monoxide (CO), which is a poison for PEMFCs, requiring a purification sector. One of the most appealing alternatives to decrease the CO to acceptable levels (typically < 10 ppm) involves its conversion to CO₂ by preferential CO oxidation reaction on hydrogen rich stream (PROX-CO). The typical inlet stream of PROX-CO system is a rich mixture of H₂ (>70%) with appreciable amounts of H₂O (10–15%) and CO₂ (10–15%), besides CO (~1%). As a consequence,

besides CO oxidation, reactions such as H₂ oxidation, water gas shift, and methanation may compete.⁸ A good catalyst for PROX-CO has to exhibit high CO conversion and high selectivity toward CO₂. It therefore is necessary to develop suitable catalysts for these reaction conditions.

Catalysts composed of noble metals, mostly gold and platinum, supported in metal oxides have been largely studied in the literature;^{9–14} rhodium, ruthenium, silver and iridium supported catalysts have also been evaluated.^{15, 16} The temperature range for the PROX-CO reaction in noble metal-based catalysts is typically between 80 and 200 °C and platinum-based catalysts have received special attention due to their excellent performance, with high activity and selectivity in this range of temperature. Marino et al.¹⁶ evaluated platinum, palladium and iridium catalysts in PROX-CO reactions; while platinum and iridium catalysts showed similar performance, they were better than the palladium catalyst. Huang et al.¹⁷ observed that platinum leads to lower methane production than ruthenium.

*Author to whom correspondence should be addressed.

The supports for PROX-CO reaction may also have an important role and can be grouped in two main groups: reducible and non-reducible supports. Marino et al.¹⁸ studied the influence of several supports, such as CeO₂, SiO₂-Al₂O₃, Al₂O₃, SiO₂, La₂O₃ and MgO, in platinum-based catalysts; these supports have different acidic, basic and redox properties and the results showed that although acidic supports enhanced the metal dispersion, CeO₂ led to higher CO conversion below 150 °C.

The most used synthesis methods to produce noble metal supported catalysts are still wet impregnation and deposition-precipitation,^{19–24} but alternative methods have been addressed, seeking for better catalysts. In particular, there is an increasing interest in synthesis methods in which the metallic phase stays encapsulated in the support, aiming to enhance the metal-support interaction and the resistance against sintering of the metallic phase. Among the methods for this purpose, stands out the synthesis of core-shell structures and the sol-gel synthesis in which the metal precursors are added during the gelation step.^{25–29} As a drawback, these methods usually lead to loss of accessibility of the metal phase. A simple way to minimize this problem is to add a light agent during the synthesis, such as a carbon source, that is eliminated by calcination creating accessible paths to the encapsulated metal phase. One of the pioneering works using this approach was done by Joo et al.²⁷ when they synthesized Pt nanoparticles encapsulated in SiO₂. In their work, tetradecyltrimethylammonium bromide protected Pt nanoparticles were prepared and encapsulated in SiO₂; the material was calcined to remove the capping agent creating pores in the SiO₂ shell and providing accessibility to the metal core. Qi et al.,²⁵ on the other hand, used the hydrothermal method assisted by glucose to synthesize Au-CeO₂ catalysts; in this synthesis method, the metal and oxide precursors were mixed with glucose and subjected to hydrothermal treatment forming a material composed by carbon (~70 wt%), dispersed metal phase, and oxide support. The elimination of the carbon matrix led to the formation of spheres with a mesoporous structure containing the metal phase. The interparticle mesoporosity of the CeO₂ spheres allowed the reagents to access the embedded Au phase and good results in CO oxidation reaction was demonstrated. Despite the apparent crucial role played by the elimination of the carbon matrix in the textural properties of this type of catalyst, there is a lack of studies about the calcination step and its impact in the textural properties of the final catalysts. Here, we present the results where the hydrothermal synthesis assisted by glucose to obtain Pt-CeO₂ catalysts of interest for PROX-CO reaction. Special emphasis was done to evaluate the impact of the calcination conditions to the formation of the CeO₂ porous support and their influence in the catalytic performance of the catalyst in PROX-CO reaction.

2. EXPERIMENTAL DETAILS

2.1. Catalyst Preparation

Catalysts synthesis was adapted from the literature,²⁵ varying the amount of reactants and nature of the metal precursor. Two solutions were prepared:

- (i) a solution containing 0.66 g of urea (Aldrich) and 0.52 g of CeCl₃ · 7H₂O (Aldrich) in 26 g of water,
- (ii) a solution containing 2.8 g of glucose (Aldrich), 45.0 g of water and 1.35 mL of a 10 mmol · L⁻¹ aqueous solution of K₂PtCl₄ (Aldrich); they were left stirring for 15 min separately. The first solution was slowly added to the second solution containing the platinum precursor under stirring and the final solution was left stirring for another 15 min. The Pt:Ce molar ratio was ~0.01 (1% Pt-CeO₂ wt%). The final solution was transferred to an autoclave with an internal teflon vessel of 100 mL and kept at 160 °C for 20 h. After cooling, the final solid was vacuum filtered and dried at 100 °C for 12 h; this dried sample was named C-Pt/Ce and used to evaluate the influence of calcination temperature and holding time, Table I. All samples were calcined under 100 mL · min⁻¹ of air and heated at 1 °C · min⁻¹ to the final temperature. The catalysts were named Pt/CeX-Y, where X is the final temperature and Y is the holding time, after achieving the final temperature.

2.2. Catalyst Characterization

Thermogravimetric analysis (TG) and X-ray diffraction (XRD) were used to monitor the carbon matrix burning and the formation of CeO₂ crystalline phase in all samples. The weight loss profiles of the C-Pt/Ce sample under different conditions were obtained in a TA Instruments SDT Q600 under 100 mL · min⁻¹ of air. The sample was heated up to 1000 °C at 10 °C · min⁻¹ to evaluate the main weight loss events. Then, additional experiments were performed to evaluate the calcination protocols, using similar conditions to the ones described in Table I. XRD patterns were obtained in Shimadzu XRD 7000 diffractometer operating at 40 kV and 30 mA and the patterns were recorded from 20 to 90° at 2.0° · min⁻¹.

The final platinum contents in all catalysts were experimentally confirmed by X-ray fluorescence

Table I. Calcination conditions evaluated in this work. Ramp 1 °C · min⁻¹.

Samples	Final temperature (°C)	Holding time (h)*
Pt/Ce250-0	250	0
Pt/Ce250-6	250	6
Pt/Ce350-0	350	0
Pt/Ce350-6	350	6
Pt/Ce450-0	450	0
Pt/Ce450-6	450	6
Pt/Ce600-0	600	0
Pt/Ce600-6	600	6

Note: *After reaching the final temperature.

spectroscopy (XRF) in a Shimadzu XRF 1800 spectrophotometer operating with a Rh source. Samples were prepared as pellets to obtain a better homogeneity of the analyzed surface.

Selected samples (Pt/Ce350-0, Pt/Ce350-6, Pt/Ce600-0 and Pt/Ce600-6) were also evaluated by N₂ adsorption-desorption isotherms and transmission electron microscopy (TEM) to address in more detail their textural properties. N₂ adsorption/desorption data were measured in a Micromeritics ASAP 2020, in which approx. 0.20 g of each sample was pre-treated at 200 °C for 2 h under N₂ prior the analysis. TEM images were obtained on a JEOL TEM-MSC 2100 200 KV at the Brazilian Nanoscience and Nanotechnology Laboratory-LNNano, Campinas, Brazil.

Fourier Transformed Infrared (FTIR) spectra were collected in an Agilent Cary 630 spectrophotometer using an attenuated total reflectance accessory (ATR). UV-Vis spectra by diffuse reflectance were acquired in an Agilent Cary 5000 spectrophotometer using the support (CeO₂) as a blank.

Temperature programmed reduction (TPR) was measured in a Micromeritics AutoChem 2920 instrument equipped with a TCD (Thermal Conductivity Detector). Before the measurements, the samples were pre-treated under N₂ flow at 200 °C and kept at this temperature for 1 h. They were cooled down to 50 °C, N₂ was replaced by 5% H₂ in He, and heated to 1000 °C at 10 °C·min⁻¹. H₂ was quantified using a calibration curve built using CuO₂ as a standard.

2.3. Catalytic Activity

PROX-CO reactions were performed in a vertical tubular quartz reactor loaded with 50 mg of catalyst diluted on 150 mg of quartz powder under 100 mL·min⁻¹ of 1 vol.% CO, 1 vol.% O₂, 70 vol.% H₂ and He for balance. The gas effluent was analyzed by gas chromatography (Agilent 7890A GC) equipped with two capillary columns (an HP-Plot Q column, to separate CO₂ from the gas mixture, and an HP-Plot MoleSieve column, to separate O₂, N₂, CO and H₂). Before the reaction, the catalyst was reduced *in situ* under 30 mL·min⁻¹ of H₂ at 400 °C for 1 h and cooled down to room temperature under the same atmosphere. The reaction was performed in the temperature range of 50–200 °C and CO conversion (X_{CO}), O₂ conversion (X_{O_2}) and CO₂ selectivity (S_{CO_2}) were calculated by Eqs. (1)–(3), respectively.

$$X_{CO} = \frac{CO_{in} - CO_{out}}{CO_{in}} \cdot 100 \quad (1)$$

$$X_{O_2} = \frac{O_{2in} - O_{2out}}{O_{2in}} \cdot 100 \quad (2)$$

$$S_{CO_2} = \frac{1}{2} \cdot \frac{X_{CO}}{X_{O_2}} \cdot 100 \quad (3)$$

3. RESULTS AND DISCUSSION

In the hydrothermal method assisted by glucose, metal and oxide precursors are mixed with glucose forming a powder sample composed by sub-micrometric particles in which the major component is carbon (~70%).²⁵ Therefore, the first step to design the Pt-CeO₂ catalysts was to better understand the impact of the calcination step on the textural and structural properties of the final catalyst. Figure 1 shows the overall weight loss profile obtained by TG analysis of the C-Pt/Ce sample. The first event below 100 °C was due to the elimination of water and corresponded to ~10% of the weight loss. On the other hand, the main weight loss, associated to the carbon matrix, took place between 200–400 °C, corresponding to 70–80% of the initial weight.

The formation of carbon spheres from glucose involves the glucose polymerization during the hydrothermal treatment where the core is formed by condensation of aromatics groups and the surface contains hydroxyl groups (–OH) and carbonyl groups (–C=O).³⁰ Hence, the first two main events of weight loss observed between 200 and 350 °C, better identified through the derivate curve in Figure 1, could be assigned to the loss of surface groups and degradation of polysaccharides. They were followed by the third main event between 350 and 400 °C, assigned to the core burning. It is worth pointing out that the observed temperature of the core elimination was lower than the values typically found in the synthesis of hollow oxide structures (CeO₂, TiO₂, CoO, NiO) synthesized by a similar method.³¹ While in the synthesis of hollow structures the carbon spheres are used as template and are covered by the metal oxide layer, in the C-Pt/Ce sample the oxide nuclei were dispersed in the carbon matrix, which favored the oxidation and burning of the carbonaceous material at lower temperatures.

Based on this TG result, the C-Pt/Ce sample was subjected to different calcination conditions, described in Tables I, II and Figure 3 show the TG results and the XRD patterns of the final materials, respectively. In detail, TG data (Table II) showed that at low temperatures, 250 °C,

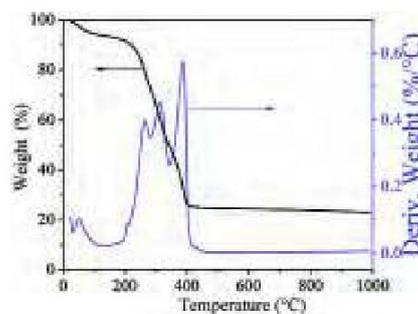


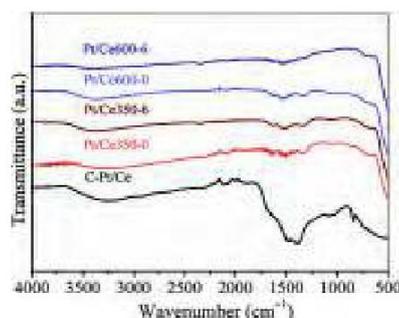
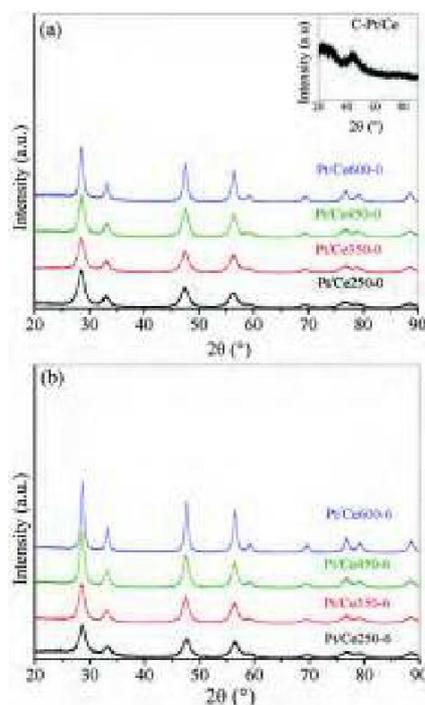
Figure 1. TG analysis showing the weight loss profile of the C-Pt/Ce sample up to 1000 °C (10 °C min⁻¹).

Table II. Weight loss and crystallite size domains (obtained by the Scherrer equation) at different calcination conditions.

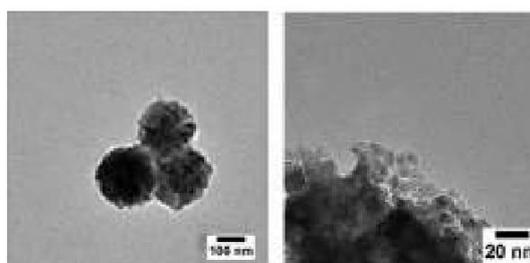
Samples	Weight loss (%)	Crystallite size (nm)
Pt/Ce250-0	58	5.7
Pt/Ce250-6	66	6.2
Pt/Ce350-0	71	6.3
Pt/Ce350-6	71	6.6
Pt/Ce450-0	71	6.9
Pt/Ce450-6	71	7.7
Pt/Ce600-0	72	10.7
Pt/Ce600-6	72	12.1

the weight loss progressed slowly with time indicating an incomplete burning even after holding at the final temperature for 6 h. In contrast, at 350 °C and higher temperatures, a complete elimination of the carbonaceous matrix occurred. This was confirmed by IR spectroscopy (Fig. 2); the IR spectrum of C-Pt/Ce showed a broad band between 2000 cm⁻¹ and 1000 cm⁻¹ assigned to overlapping C–O bond vibrations as found typically for carbon materials derived from glucose.³⁰ Its intensity was significantly reduced for samples calcined above 350 °C region, in accordance with TG analysis. The weak remaining signal could be attributed to the formation of carbonate species on the CeO₂ surface (bands at 1520 and 1320 cm⁻¹) due to the adsorption of CO₂ from atmospheric air.

Elemental analysis confirmed that Pt loading in the C–Pt/Ce sample was 0.9%, close to the nominal value. In this sample, no XRD peaks could be identified and the predominant scattering arose from the amorphous carbon matrix (inset Fig. 3(a)); on the other hand, all the calcined samples showed diffraction profiles matching the CeO₂ fluorite structure (JCPDS No. 34-0394). No peak related to platinum crystalline phases (either PtO₂ or Pt) could be detected indicating that the platinum stayed well dispersed in all samples. This result contrasted with the case of Au@CeO₂ catalysts²⁵ where the formation of Au nanoparticles were identified and will be discussed later.

**Figure 2.** FTIR spectra of fresh sample (C-Pt/Ce) and calcined samples (Pt/Ce350-0, Pt/Ce350-6, Pt/Ce600-0 and Pt/Ce600-6).**Figure 3.** XRD patterns of Pt/Ce samples: (a) $t = 0$ h (at the beginning of the isotherm) and (b) $t = 6$ h (holding time at the final temperature). Inset in (a): C-Pt/Ce sample.

By increasing the temperature and holding time all peaks became narrower, indicating changes in crystallite size as estimated by the Scherrer equation (Table II). It can be observed that the sample calcined at the lowest temperature/holding time (Pt/Ce250-0) showed the smallest crystallite size (5.7 nm). In contrast, the sample calcined at the highest temperature/holding time (Pt/Ce600-6) showed the largest domain size (12.1 nm). TEM images obtained for the Pt/Ce600-6 sample showed that the material was formed by spherical aggregates of small crystallites (<20 nm); these aggregates had diameters of the order of ~200 nm (Fig. 4). This morphology was in agreement

**Figure 4.** TEM images of Pt/Ce600-6. Note that the formation of large spherical aggregates of small CeO₂ crystallites.

with the crystalline size derived by XRD and was similar to those obtained for Au@CeO₂ catalysts.²⁵ It is important to note that the presence of glucose is essential to the formation of these large spherical aggregates of CeO₂. Mai et al.³² synthesized CeO₂ nanoparticles with different shapes by hydrothermal synthesis at similar temperatures but in high alkaline medium and absence of glucose; while the materials exhibited similar crystalline domain sizes (10–15 nm), the final particles have anisotropic morphology, like rods and cubes, and were more compacted.

Figure 5 shows the N₂ adsorption/desorption isotherms; the samples calcined at 250 °C were not further analyzed due to the incomplete burn of the carbon matrix. All samples analyzed exhibited type II isotherms, typical of non-porous materials, with sharp increase in adsorbed volume at high relative pressures in accordance with the presence of interparticle mesopores. These mesopores were disorganized and corresponded to the spacing between the ceria crystallites that formed the large spherical aggregates observed in TEM images. As a consequence, they were related to the size and shape of the ceria crystallites and the mechanism of aggregation.³³ Table III shows the textural parameters. As expected, the specific surface area decreased with temperature and holding time due to the growth of CeO₂ crystallites, as seen by XRD. The largest value obtained for the Pt/Ce350-0 sample might indicate the presence of residual carbon (due to its higher surface area, even a small percentage of residual carbon can

Table III. Textural properties: Specific surface area (S_{BET}), mesopore volume (V_p) and average pore diameter (D_p).

Samples	S_{BET} ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	V_p (BJH) ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	D_p (Å)
Pt/Ce350-0	106	0.13	6
Pt/Ce350-6	60	0.11	8
Pt/Ce600-0	72	0.11	8
Pt/Ce600-6	63	0.11	8

impact in the surface area). The pore volume and average pore diameter were similar for all samples.

UV-Vis spectroscopy was used to get information about the platinum phase in these materials. Figure 6 shows the corresponding UV-Vis spectra. These spectra were acquired using CeO₂ as blank, thereby only the platinum contribution was observed.³⁴ All spectra were similar and showed one broad band around 450 nm assigned to $d-d$ transition in PtO₂.³⁴ Based on these results and the literature^{35–37} some conclusions about the evolution of platinum oxidation state during the production of the catalyst could be drawn. At the beginning of the hydrothermal synthesis, platinum has an oxidation state of +2, in the form of PtCl₄²⁻. The glucose is a reducing agent when in alkaline medium (in our case promoted by urea) (Eq. (4)) and has been widely used in the synthesis of gold,^{38,39} silver,⁴⁰ and copper⁴¹ nanoparticles, for example. However, it is not strong enough to reduce platinum atoms at

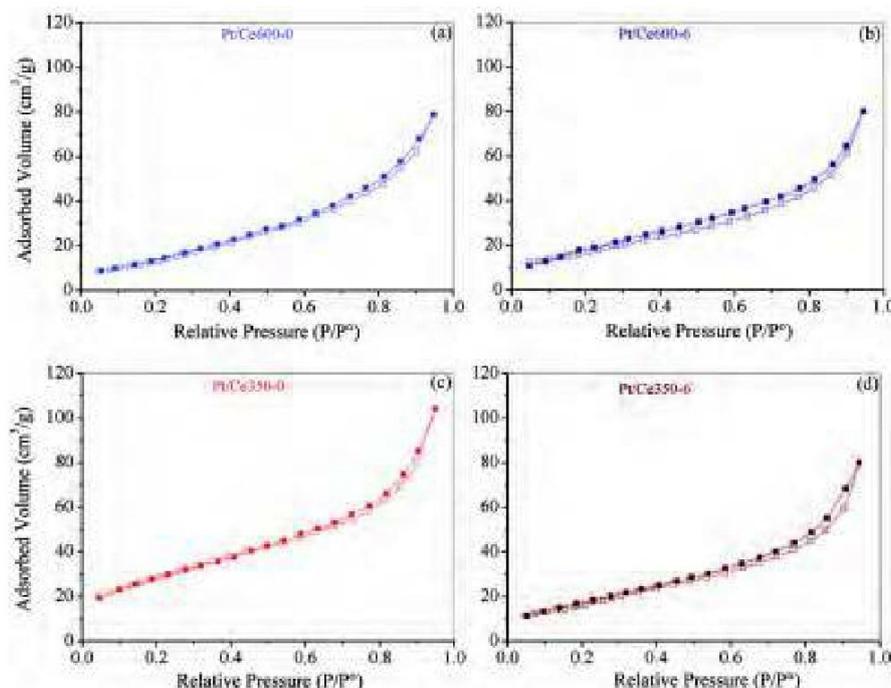


Figure 5. Adsorption (full symbols)/desorption (open symbols) N₂ isotherms: (a) Pt/Ce600-0, (b) Pt/Ce600-6, (c) Pt/Ce350-0 and (d) Pt/Ce350-6.

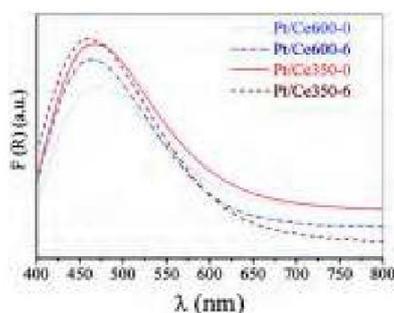


Figure 6. UV-Vis spectra obtained by diffuse reflectance.

room temperature³⁷ but can be used to produce Pt nanoparticles at 100 °C.^{35,36} Considering that the hydrothermal treatment was performed at 160 °C, Pt nanoparticles were likely formed at this stage. During the calcination, the material was exposed to oxidizing atmosphere at high temperatures, and it has been shown in the literature that platinum nanoparticles (2–6 nm) supported on cerium oxide undergo oxidation to PtO₂ when heated treated above 450 °C.⁴² This is in agreement with the UV-VIS results which showed the band features of Pt⁴⁺. Finally, just before the reaction, the catalyst was activated under H₂ and changes in the oxidation state of Pt and Ce are expected; this was studied by TPR and is further discussed below.

Figure 7 shows the H₂ consumption of the catalysts during the TPR. All samples showed similar profiles that could be roughly divided in two regions. In the first region, from 100 to 600 °C, the main hydrogen consumption was assigned to reduction of Pt ions and superficial CeO_x species. Considering full reduction from Pt⁴⁺ to Pt⁰, the maximum hydrogen consumption would be about 0.10 mmol H₂ · g_{cat}⁻¹, which is smaller than the experimental

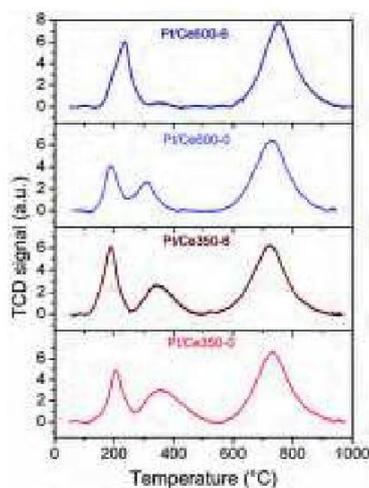


Figure 7. TPR profiles of the catalysts.

Table IV. H₂ consumption calculated from TPR, considering two different temperature ranges and the ratio between them.

Catalysts	H ₂ consumption (mmol H ₂ · g _{cat} ⁻¹)		Ratio (1st/2nd)
	1st region (100–600 °C)	2nd region (600–1000 °C)	
Pt/Ce350-0	0.58	0.72	0.80
Pt/Ce350-6	0.53	0.69	0.77
Pt/Ce600-0	0.39	0.70	0.56
Pt/Ce600-6	0.37	0.78	0.44

values showed in Table IV. These results confirmed that, within this temperature range, the surface reduction of CeO_x species also occurred. In the second region, above 600 °C, the consumption was assigned to the bulk reduction of cerium. It is well established in the literature that the reduction of surface species on bare CeO₂ occurs from 400 to 600 °C; however, in the presence of metals, this reduction is typically observed at lower temperatures due to the metal-support interaction and hydrogen spilled-over from the metal to the support.⁴³

Among the samples, Pt/Ce300-0, Pt/Ce350-6 and Pt/Ce600-0 showed similar TPR profiles, with two distinct events in the low temperature range and similar consumptions above 600 °C (Table IV). The Pt/Ce600-6 catalyst, on the other hand, showed a broad event below 600 °C (that might be an overlap of the two events detected in the other samples) and a hydrogen consumption slightly higher above 600 °C. The occurrence of two events at low temperature may indicate the presence of two different CeO_x species: CeO_x species directly bonded to Pt atoms, reducing at lower temperatures¹⁹ (in the 100–300 °C range), and superficial CeO_x species, reducing at mild conditions (in the 300–600 °C range). We cannot rule out, however, the existence of an amorphous-like phase of CeO_x, not detected by XRD, which could also be reduced in this temperature range. The smaller H₂ consumption in the 1st region (Table IV) for the Pt/Ce600-6 catalyst and Pt/Ce600-6 may be related to the more ordered CeO_x phase, induced by the high temperature of calcination. Indeed, the ratio between the hydrogen consumptions in the two temperature ranges (Table IV) gave interesting insights about the catalysts in which samples calcined at lower temperature or shorter times present higher values. The ratio between the two regions of reduction correlated with the amount of Ce atoms on the surface and in the bulk and, consequently, with particle size. For Pt/Ce350-0 and Pt/Ce350-6 the ratios were similar (0.80 and 0.77) which was coherent with their crystalline domain sizes (6.3 and 6.6 nm). The ratios for Pt/Ce350-0 and Pt/Ce350-6 were larger than the ratios observed for Pt/Ce600-0 and Pt/Ce600-6 (0.56 and 0.44), which correlated well with their bigger crystalline domains (10.9 and 12.1 nm). This was a direct consequence of the calcination conditions on the crystallite size and reducibility of CeO₂.

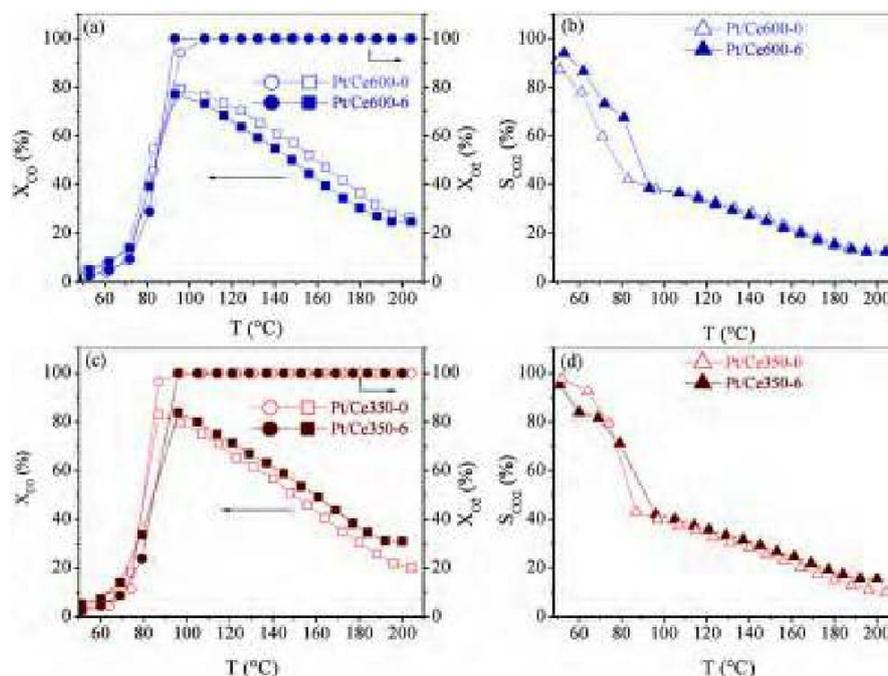


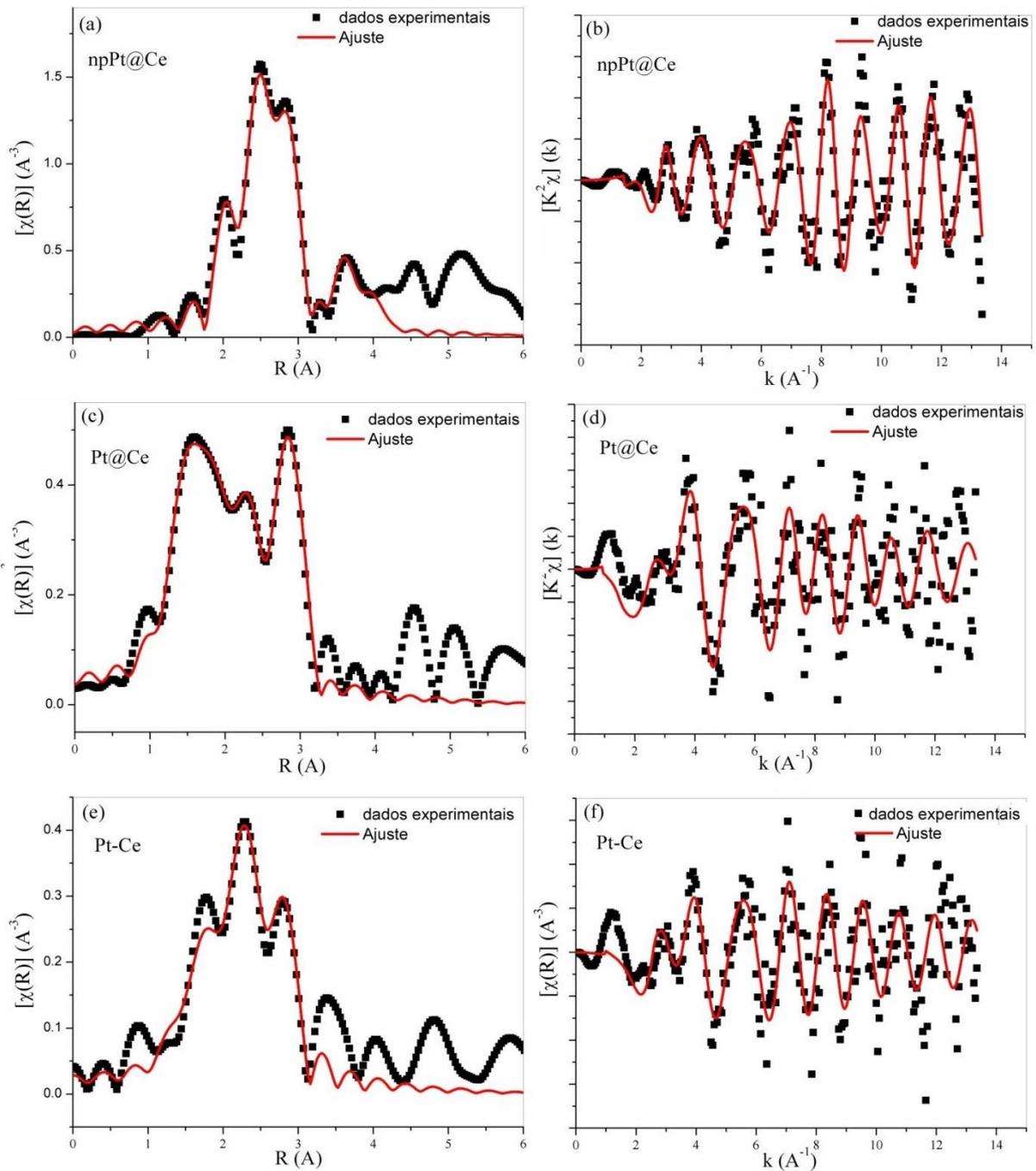
Figure 8. (a, c) CO conversion (X_{CO}) (squares) and O₂ conversion (X_{O_2}) (circles) for the selected catalysts under PROX-CO conditions and (b, d) corresponding CO₂ selectivity (S_{CO_2}).

Finally, these samples were evaluated for PROX-CO reaction (Fig. 8). Despite the differences related to the structural and the textural properties of CeO₂, all tested samples presented similar catalytic performances, with maximum of CO conversion between 75 and 80% at temperatures in the range of 90 to 100 °C. These results suggest that the differences found in specific surface area, the CeO₂ crystalline domains, and the overall reduction profiles did not determine the catalytic activity; this would be in accordance with the most accepted mechanism proposed for PROX-CO catalyzed by Pt/CeO₂, where the reaction occurs mainly at the metal-support interface.^{34,44,45} The O₂ conversion and selectivity to CO₂ for all samples showed similar profiles: When the CO conversion reached its maximum it was accompanied by a decrease in CO₂ selectivity. This could be associated to the dominant CO coverage at low temperature that decreased at higher temperatures, favoring H₂ adsorption/activation and, consequently, lowering the CO₂ selectivity.²² The lack of dependence with CeO₂ surface area was also in agreement with the work by Marino et al.;¹⁸ they studied Cu-CeO₂ catalysts prepared by wet impregnation with different specific surface areas and established that this parameter did not affect the catalytic performance in PROX-CO. Considering 1 wt% Pt loading and the limit of 100% metal dispersion, the platinum atoms would occupy less than 10% of the CeO₂ surface area (considering 60 m² · g⁻¹). Therefore, it seems

that the creation of the Pt-CeO_x interfacial sites was the main factor affecting the catalytic activity, as found, for example, in other Pt-CeO_x catalysts.⁴⁵ In our samples, the initial interaction of the Pt and Ce precursors in the reaction medium containing glucose was likely to rule the creation of these interfacial sites, and the calcination conditions, although affecting the ceria structural and textural properties, did not have a significant impact in the catalytic activity.

4. CONCLUSION

In this work we explored the hydrothermal synthesis assisted by glucose to produce Pt-CeO₂ catalysts of interest in PROX-CO reaction. The calcination procedure for these materials is of utmost importance for the formation of the mesoporous structure of CeO₂. We found that both temperature and holding time at isotherm conditions favored the increase of the CeO₂ crystalline domains, from ~6 nm at 250 °C and no holding time to ~12 nm at 600 °C and holding time of 6 h. These parameters also affected the surface area that decreased for calcinations at higher temperature or holding time. At 250 °C, the carbon matrix was not totally eliminated and the results showed that calcination at 350 °C and no holding time optimized the time and led to an active catalyst with the smallest CeO₂ crystalline domains. Interesting, the catalytic performance in PROX-CO were similar to catalysts obtained



Anexo 2: Magnitude da transformada de Fourier (a-c-e), oscilações de EXAFS com peso de K igual a 2 (b-d-f) e ajustes das amostras npPt@Ce, Pt@Ce e Pt-Ce reduzidas a 400 °C.