

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

Carla Moreira Santos Queiroz^{1*}, Arthur Pignataro Machado¹, Ana Rita Noborikawa Paiva¹, Jorge Moreira Vaz¹, Estevam Vitorio Spinacé^{1*}.

¹ Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN-CNEN/SP, Av. Prof. Lineu Prestes, 2242, Cidade Universitária, 05508-900 São Paulo – SP, Brazil

*cmsq@usp.br; espinace@ipen.br

Resumo-Abstract

RESUMO - A reação de oxidação preferencial do CO (PROX-CO) é considerada uma alternativa eficiente e econômica para remoção de CO presente em correntes de H₂ que são empregadas para a produção de energia limpa e sustentável via tecnologia de células a combustível. Isto porque, a reação de PROX-CO catalisada é capaz de reduzir a concentração deste contaminante para níveis menores que 50 ppm, evitando assim o envenenamento e consequente desativação dos eletrodos da célula. Os catalisadores de Pt têm se mostrado bastante promissores para emprego na reação de PROX-CO, apresentando altas conversões e seletividades, numa ampla faixa de temperatura. Assim, este trabalho tem o objetivo de estudar o desempenho de catalisadores de Pt/CeO₂ promovidos com óxidos de Fe ou Sn destinados à reação de PROX-CO. Os sólidos foram sintetizados pelo método de redução por álcool e caracterizados pelas técnicas de EDX, DRX e MET. Os desempenhos catalíticos foram conduzidos sob pressão atmosférica e em temperaturas variando entre 50 °C e 200 °C. Os resultados revelam que os catalisadores de Pt suportados em céria apresentaram máxima conversão de CO e seletividade em CO₂ a 50 °C.

Palavras-chave: Catalisadores de Pt/CeO₂, método de redução por álcool, hidrogênio, monóxido de carbono, reação PROX-CO.

ABSTRACT - Preferential oxidation reaction of CO (CO-PROX) is the most straightforward, simple, and cost-effective method among the other techniques for CO removal from H₂-rich atmospheres employed to produce clean and sustainable energy via fuel cell technology, since catalyzed CO-PROX reaction is able to reduce the concentration of this contaminant to levels less than 50 ppm, thus avoiding the poisoning and consequent deactivation of the full cell electrodes. Pt catalysts have been shown to be very promising for CO-PROX reaction, presenting high conversion and selectivity over a wide temperature range. Hence, this work aims to study the performance of Pt/CeO₂ catalysts promoted with Fe or Sn oxides for CO-PROX reaction. The solids were synthesized by the alcohol reduction method and characterized by the EDX, XRD and TEM techniques. The catalytic performances were conducted under atmospheric pressure and in a range of temperatures from 50 °C to 200 °C. The results revealed that Pt-supported catalysts presented maximum CO conversion and CO₂ selectivity at 50 °C.

Keywords: Pt/CeO₂ catalysts, alcohol-reduction process, hydrogen, carbon monoxide, CO-PROX reaction.

Introdução

O interesse pela produção e purificação do hidrogênio (H₂) tem aumentado nas últimas décadas, não somente pelo seu vasto emprego em praticamente todos os seguimentos industriais, mas porque este importante insumo pode ser utilizado para geração de energia limpa e sustentável, via tecnologia de células a combustível, principalmente àquelas de membrana trocadora de prótons (PEMFC). No entanto, estes dispositivos de conversão de energia exigem alta pureza deste gás, uma vez que a presença de certos contaminantes, tais como CO, CO₂ e compostos de enxofre, envenenam os eletrodos da célula, principalmente àqueles

que contém catalisadores de platina. Particularmente no caso dos anodos baseados em platina, o monóxido de carbono é um veneno extremamente agressivo, mesmo quando presente no hidrogênio a níveis de traços (1-6).

A produção industrial de H₂ é comumente realizada através da reforma a vapor do gás natural, que gera o gás de síntese, uma mistura de CO e H₂, que passa por processo catalítico para conversão de CO em CO₂, através da reação de deslocamento gás-água (ou reação de *shift*) gerando uma corrente rica em hidrogênio, mas que ainda contém tipicamente 1 %vol de CO, cujo teor pode envenenar gravemente os ânodos de Pt e diminuir o desempenho das

células a combustível (1, 4). A reação de oxidação preferencial do monóxido de carbono (PROX-CO) de uma corrente rica em hidrogênio constitui a opção mais atrativa, pois na presença de um catalisador altamente ativo e seletivo, é capaz de reduzir os níveis de monóxido de carbono para valores menores que 50 ppm (1-7).

Catalisadores de Pt suportados em óxidos têm sido amplamente estudados para a reação PROX-CO (1-3, 6-10). Quando suportados em óxidos não-redutíveis como SiO₂ e Al₂O₃, os catalisadores resultantes apresentam pobre atividade catalítica na conversão de CO a temperaturas abaixo de 100 °C (7) devido a forte adsorção do CO nos sítios metálicos da platina, que inibe a adsorção e ativação das espécies de oxigênio. Os catalisadores de Pt quando suportados em óxidos redutíveis como o CeO₂, apresentam atividade em uma faixa de temperatura mais ampla. Particularmente, no caso da CeO₂ como suporte, observa-se máximas conversões de CO a partir de 60 °C. Para o catalisador Pt/CeO₂, a ativação do CO ocorre na superfície do Pt, enquanto as moléculas de oxigênio são ativadas na superfície do suporte (10-20). A adição de outros metais atuando como promotores tem sido outra forma de melhorar a atividade catalítica. Assim, a adição de metais tais como Fe e Sn a catalisadores de Pt suportados em óxidos tem também contribuído para a melhora do desempenho catalítico (1, 2, 8, 9, 11), uma vez que estes metais podem atuar, enfraquecendo a adsorção de CO sobre os sítios de Pt e ao mesmo tempo ativando as moléculas de oxigênio, de modo que a reação possa ser processada em baixas temperaturas, requisito indispensável para aplicações em células a combustível (11).

Dentre as propriedades físico-químicas dos catalisadores de Pt destinados à reação PROX-CO, a composição da superfície (natureza dos sítios ativos), quantidade de metal e tamanho das partículas metálicas são características que influenciam fortemente a atividade e a seletividade. Portanto, o método de preparo do catalisador influencia diretamente nestas propriedades e, conseqüentemente, no desempenho catalítico. Existem diferentes métodos de preparação de catalisadores suportados, sendo a impregnação dos sais metálicos no suporte e posterior redução, o método mais normalmente empregado. Entretanto, esta metodologia dificilmente possibilita um controle satisfatório de algumas características do catalisador, como por exemplo, o tamanho e dispersão da partícula metálica, além de sua composição de superfície. Um método promissor amplamente utilizado para preparação de eletrocatalisadores para célula a combustível, mas que ainda não está relatado na literatura como método de preparo de catalisadores PROX-CO é o método de redução por álcool. Este método consiste na preparação de dispersões coloidais de nanopartículas estabilizadas por polímeros, apresentando tamanho e distribuição bem uniformes. Entretanto, a remoção do agente estabilizante, normalmente realizada em altas temperaturas, pode ocasionar aglomeração das nanopartículas. No IPEN, este método foi

modificado com o objetivo de se obter nanopartículas Pt (na faixa 2 - 4 nm) suportadas em uma única etapa de síntese, sem a necessidade do uso do agente estabilizante (13, 14).

Deste modo, este trabalho apresenta o método de redução por álcool como via para a preparação de catalisadores monometálicos de Pt e bimetálicos de Pt/Fe e Pt/Sn, suportados em CeO₂, destinados à reação PROX-CO.

Experimental

Síntese dos Catalisadores

Os catalisadores monometálicos de Pt/CeO₂ foram preparados de forma a obter o teor mássico metálico de 0,5% e 1% de Pt, denominados respectivamente, de Pt0.5/CeO₂ e Pt1/CeO₂. Já os catalisadores de Pt/CeO₂ promovidos por óxidos de ferro e estanho foram sintetizados de forma a obter teores mássicos de 0,5% para Pt e 0,5% de Fe ou Sn. Estes sólidos foram nomeados como Pt0.5-Fe0.5/CeO₂, e Pt0.5-Sn0.5/CeO₂. Adicionalmente, preparou-se um catalisador de Pt promovido com 0,5% de rutênio, entretanto, devido à baixa atividade catalítica na conversão de CO e seletividade em CO₂ na reação de PROX, ambos com valores menores que 30% em todo intervalo de temperatura estudado, os resultados não foram discutidos neste trabalho.

Os sólidos foram sintetizados pelo método de redução por álcool, que consistiu em preparar uma solução contendo etileno glicol em água na proporção 3:1 em volume, na qual foi adicionada a céria, seguida da adição do precursor de Pt, o ácido hexacloroplatínico hexahidratado (H₂PtCl₆.(H₂O)₆), ambos em quantidades suficientes para obter a composição química desejada. Esta mistura foi submetida a um banho ultrassônico por cinco minutos para homogeneização. Em seguida, a mistura foi imersa em um banho de óleo e mantida sob refluxo a temperatura próxima de 150 °C sob constante agitação magnética. Decorrido o tempo de duas horas, a mistura foi resfriada para temperatura ambiente e submetida a seis ciclos de lavagem por centrifugação com água destilada para remoção dos íons cloretos e subprodutos de reação. Os catalisadores foram secos *overnight* à temperatura de 358 K (85 °C) em estufa. O suporte céria foi obtido comercialmente da Sigma-Aldrich, com pureza de grau analítico, apresentando tamanho de partículas ≤ 25 nm. Os precursores dos óxidos metálicos utilizados foram o cloreto de ferro e cloreto de estanho também de grau analítico e fornecidos pela Sigma-Aldrich.

Caracterização dos Catalisadores

Os sólidos preparados foram estudados através da técnica de espectrometria de raios X (EDX) para caracterização química. As técnicas de difração de raios X (DRX) e microscopia eletrônica de transmissão (MET) foram empregadas para estudar as propriedades estruturais e texturais dos catalisadores. As análises de DRX foram realizadas com fonte de radiação CuKα1 com 1,54056 Å e a

MET operou a 200 kV, utilizando o equipamento JEOL modelo JEM-2100. Todas as análises foram realizadas no IPEN-Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares.

Atividade Catalítica

A avaliação da atividade dos catalisadores na reação de oxidação preferencial do CO (PROX-CO) foi realizada em fase gasosa, empregando-se um reator de leito fixo, em forma de U, construído em quartzo, contendo em média 100 mg de catalisador. As reações foram conduzidas à pressão atmosférica, desde a temperatura de 50 °C até 200 °C. Nenhum tratamento de ativação do catalisador foi realizado previamente aos ensaios catalíticos. No entanto, as reações foram realizadas em duas corridas, cada corrida na mesma faixa de temperatura e os resultados apresentados mais adiante referem-se à segunda corrida de teste catalítico, por considerar que o primeiro ciclo serviu como um processo de ativação do catalisador. Para os experimentos sob condições de PROX-CO, foram utilizadas misturas gasosas contendo em volume, 1% de monóxido de carbono, 0,5% de oxigênio em balanço de hidrogênio, na velocidade espacial mássica de 30.000 mL_{g_{cat}}⁻¹. h⁻¹. Os produtos da reação e os reagentes não convertidos foram quantificados por cromatografia gasosa com detector FID. A conversão de CO e O₂ e a seletividade ao dióxido de carbono, foram calculados conforme as seguintes equações:

$$X_{CO} = 100 \times \frac{CO_{entrada} - CO_{saída}}{CO_{entrada}}$$

$$X_{O_2} = 100 \times \frac{O_{2entrada} - O_{2saída}}{O_{2entrada}}$$

$$S_{CO_2} = 100 \times 0,5 \times \frac{[CO_{entrada} - CO_{saída}]}{[O_{2entrada} - O_{2saída}]}$$

Em que:

X_{CO} e X_{O_2} correspondem a conversão de CO e O₂, respectivamente

$CO_{entrada}$ e $O_{2entrada}$, referem-se, respectivamente, a concentração volumétrica de CO e O₂ na mistura gasosa reagente;

$CO_{saída}$ e $O_{2saída}$ referem-se, respectivamente, a concentração de CO e O₂ não reagido, analisado do gás na saída do reator.

A seletividade a CO₂ foi representada como S_{CO_2} . O valor 0,5, refere-se à relação estequiométrica de 1 mol de CO que reage com ½ mol de O₂ para formar 1 mol de CO₂.

Resultados e Discussão

Na preparação dos catalisadores Pt/CeO₂ utilizando o método da redução por álcool observa-se a redução dos íons Pt(IV) para Pt⁰ e a deposição das nanopartículas de Pt no suporte de CeO₂. Na preparação dos catalisadores contendo Sn e Fe os íons Sn(II) e Fe(III) sofrem hidrólise/oxidação com a formação de SnO₂ e espécies oxo-hidróxido de Fe, respectivamente, pois, nas condições utilizadas nesta metodologia, o etileno glicol (agente redutor fraco) ocasiona a apenas a redução dos íons Pt(IV) (13, 14).

A Tabela 1 apresenta os resultados das composições químicas para os catalisadores de Pt suportados em céria e demonstram que os teores metálicos constituintes dos catalisadores estão próximos aos nominais, considerando-se que a análise de EDX foi executada de forma semi-quantitativa.

Tabela 1. Composição química dos catalisadores determinada por EDX.

Catalisadores	Pt	SnO ₂	Fe ₂ O ₃	CeO ₂
Pt1/CeO ₂	1,1			98,9
Pt0.5/CeO ₂	0,6			99,4
Pt0.5-Fe0.5/CeO ₂	0,5		0,5	99,0
Pt0.5-Sn0.5/CeO ₂	0,7	0,7		98,6

Na Figura 1 são mostrados os perfis de difração de raios X para os sólidos estudados em comparação com o padrão de difração para o óxido de cério utilizado como suporte. Nestes difratogramas, é possível observar picos de difração em $2\theta = 28,3^\circ, 32,9^\circ, 47,3^\circ, 56,2^\circ, 58,9^\circ, 69,2^\circ, 76,5^\circ, 78,9^\circ, 88,3^\circ$ referentes ao padrão de difração da fase cristalina cúbica da céria (PDF#81-0792). Por outro lado, nos perfis de DRX nenhum pico referente à platina foi observado. Uma vez que as análises de EDX mostraram a presença de Pt nos catalisadores, a ausência do seu padrão de difração está associada à uma maior dispersão e pequeno tamanho de partículas, o que dificulta a sua visualização pela técnica de raios X.

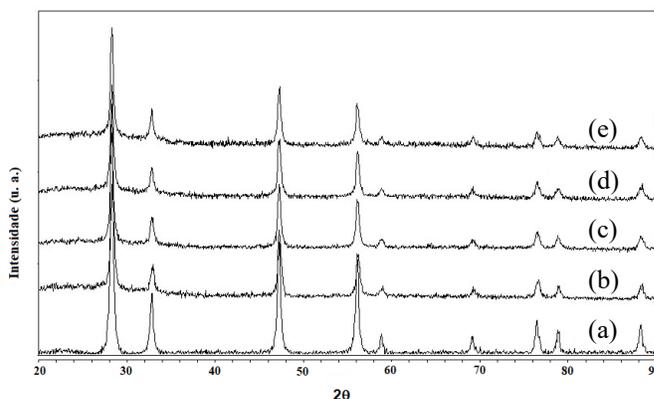


Figura 1. Perfis de DRX dos catalisadores de Pt/CeO₂: (a) CeO₂ pura, (b) Pt1/CeO₂, (c) Pt0.5/CeO₂, (d) Pt0.5-Fe0.5/CeO₂ e (e) Pt0.5-Sn0.5/CeO₂

Estas evidências são confirmadas pelos pequenos tamanhos de partículas, obtidas pelas imagens de MET, que estão apresentadas a seguir e corroboradas pelos trabalhos publicados na literatura (12, 15-17), nos quais relatam a

ausência de picos de difração da platina em catalisadores suportados, ao tamanho de suas partículas em escala nanométrica, normalmente abaixo de 5 nm. Com relação aos catalisadores promovidos com Fe e Sn, comparando seus perfis de difração com o do catalisador Pt0.5/CeO₂, não se observou diferenças na estrutura cristalina com a presença dos promotores e apenas a fase cristalina cúbica da céria foi identificada. As possíveis fases para o óxido de estanho (cassiterita) e hidróxidos/óxidos de ferro, tais como goetita, hematita, magnetita e maghemita, foram pesquisadas, mas não foram encontradas como fases presentes nos catalisadores. Neste caso, as hipóteses são que os óxidos de Fe e Sn além de estarem em baixa concentração, também podem estar finamente distribuídos sobre o suporte, na forma de nanopartículas com tamanhos menores que 5 nm, o que dificulta a identificação pela técnica de DRX, principalmente devido a céria se encontrar bastante cristalina.

A Figura 2 apresenta as micrografias de MET obtidas para os catalisadores Pt1/CeO₂, Pt0.5/CeO₂, Pt0.5-Fe0.5/CeO₂ e Pt0.5-Sn0.5/CeO₂ e revelaram que as nanopartículas estão na forma esférica, bem distribuídas e uniformes para todos os catalisadores, assim como nota-se que a presença de um segundo metal não afetou o formato e a dispersão das nanopartículas sobre o suporte, pois não foram visualizadas regiões com aglomeração de partículas.

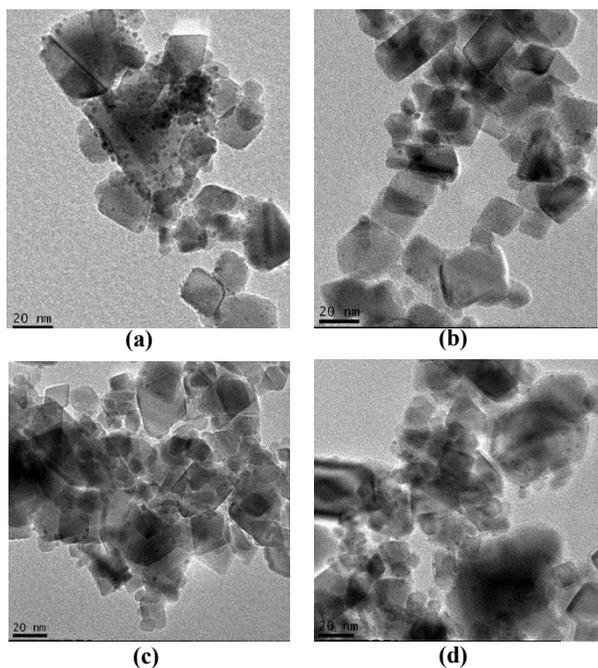


Figura 2. Imagens de microscopia eletrônica de transmissão para os catalisadores de Pt: (a) Pt1/CeO₂, (b) Pt0.5/CeO₂, (c) Pt0.5-Fe0.5/CeO₂ e (d) Pt0.5-Sn0.5/CeO₂

No entanto, para os catalisadores contendo 0,5% de Pt, devido ao baixo conteúdo metálico, não foi possível visualizar grandes quantidades de partículas metálicas,

porém observou-se que estas são bastante pequenas e estão bem dispersas sobre o suporte céria. Além disso, através dos histogramas que foram empregados para estimar a distribuição do tamanho médio das partículas (não mostrados), observou-se que todos os catalisadores apresentam diâmetros de Pt similares e muito pequenos, menores que 2 nm, sendo obtidos valores de 1,53 nm para o catalisador Pt1/CeO₂ e de 1,13 nm para o sólido Pt0.5/CeO₂, 1,12 nm e 1,21 nm para os catalisadores Pt0.5-Fe0.5/CeO₂ e Pt0.5-Sn0.5/CeO₂, respectivamente. Portanto, pode-se concluir que o carregamento da platina, bem como o tamanho de suas partículas, são os mesmos para todos os catalisadores, considerando a incerteza das medições. Estes resultados são concordantes com os dados obtidos a partir das análises de difração de raios X, para os quais, não foi possível detectar fases de Pt, assumido ser devido aos pequenos tamanhos de seus cristalitos. As análises de DRX juntamente com trabalhos relatados na literatura sobre catalisadores de platina suportada e aqueles contendo promotores tais como ferro (9, 10, 12, 15, 16), corroboram com os resultados apresentados pelas análises de microscopia e indicam que o método de síntese empregado mostrou-se eficiente para a produção de catalisadores com nanopartículas de Pt finamente dispersas sobre o suporte céria.

As propriedades catalíticas dos sólidos Pt1/CeO₂, Pt0.5/CeO₂, Pt0.5-Fe0.5/CeO₂ e Pt0.5-Sn0.5/CeO₂ para PROX-CO foram estudadas na faixa de temperatura de 50 °C a 200 °C e os resultados de conversão de CO, a conversão de O₂ e seletividade a CO₂ são apresentados na Figura 3. Todos os catalisadores preparados apresentam atividade catalítica na reação de PROX-CO. A redução no teor de platina de 1% para 0,5% para os catalisadores monometálicos, nas condições empregadas neste estudo, não afetou significativamente as conversões de CO e O₂, tampouco a seletividade a CO₂, apresentando resultados similares para baixas temperaturas, na faixa de 50 a 100 °C. Na temperatura de 50 °C, as conversões de CO foram respectivamente 82% e 76% para os sólidos Pt1/CeO₂ e Pt0.5/CeO₂, enquanto a seletividade a CO₂ apresentou valores de 83% e 79%. Entretanto, com o aumento de temperatura, observou-se um perfil de desativação na conversão de CO e seletividade em CO₂, notadamente acima de 100 °C, enquanto a conversão de O₂ permaneceu constante em 100 % em toda faixa de temperatura estudada. Estes resultados sugerem que em baixas temperaturas há uma cobertura completa da superfície de Pt por CO. Quando a temperatura aumenta, a dessorção de CO da superfície de Pt torna-se importante, o que leva a uma parcial substituição do CO pelo hidrogênio, que é adsorvido nos sítios de platina e facilmente oxidado, diminuindo a seletividade de CO₂ e conseqüentemente, favorecendo a formação de água. Tal comportamento já foi relatado na literatura (17) e tem sido objeto de muitos estudos que buscam desenvolver catalisadores mais estáveis numa maior

faixa de temperatura, utilizando para tanto a adição de promotores que poderiam enfraquecer a adsorção de CO sobre os sítios metálicos e ao mesmo tempo ativar as moléculas de oxigênio, de modo que a reação possa ser processada em temperaturas mais baixas.

Baseado em dados da literatura que a adição de pequenas quantidades de um segundo metal na forma de óxido poderia intensificar a adsorção de oxigênio e o seu transporte em adição a mesma função do suporte (21), preparamos catalisadores Pt/CeO₂ contendo 0,5% de Pt e promovidos por 0,5% de Fe ou Sn e testados na reação de PROX-CO. Como observado para os catalisadores monometálicos, a conversão de CO e seletividade a CO₂ também apresentam valores similares para conversão de CO, 73% e 70%, e para seletividade a CO₂, 73% e 71%, respectivamente, para os catalisadores de Pt0.5-Fe0.5/CeO₂ e Pt0.5-Sn0.5/CeO₂ a 50 °C. No entanto, observa-se uma leve melhora no desempenho em comparação aos catalisadores Pt/CeO₂ na faixa de temperatura entre 100 °C e 150 °C, principalmente para o catalisador Pt0.5-Fe0.5/CeO₂. Apesar disso, estudos encontram-se em andamento em nosso grupo de pesquisa por meio de modificações no procedimento de síntese e no tratamento dos catalisadores visando aumentar o desempenho destes materiais.

Por outro lado, vale ressaltar o bom desempenho a 50 °C dos catalisadores de Pt/CeO₂ (nanopartículas de Pt suportadas em CeO₂ nanométrica) obtidos pelo método da redução por álcool para a reação de PROX-CO, pois os catalisadores Pt suportada em céria preparados por outras metodologias, apresentam máxima conversão de CO somente acima desta temperatura. Esta atividade a baixa temperatura pode ser provavelmente explicada pelos seguintes fatores: os pequenos tamanhos de nanopartículas de Pt e pela forte interação metal-suporte. Gatla e colaboradores (18) descreveram que a CeO₂ nanométrica tem um papel importante como suporte catalisador devido à grande quantidade de defeitos de oxigênio na superfície e em particular nas vacâncias iônicas de oxigênio, que são fundamentais para reações como a oxidação de CO e reação de PROX-CO. Além disso, a presença de metais nobres como a Pt também pode alterar as propriedades da superfície da céria, enfraquecendo a ligação Ce-O e tornando-a mais redutível.

Nos estudos de Gao e colaboradores (16) de mesma maneira, foi observado que no catalisador de Pt/CeO₂ preparado por impregnação, o precursor de Pt interage de diferentes maneiras com suporte de CeO₂ com diferentes morfologias, resultando em catalisadores com diferentes frações de espécies metálicas de Pt⁰ e Pt²⁺. Além disso, o efeito promotor de Pt na redutibilidade dos suportes de CeO₂ e a concentração de vacâncias de oxigênio variaram com a morfologia da céria e sua interação com a Pt. Outro estudo (19) reportou a oxidação de CO e H₂ em uma série de catalisadores de Pt/CeO₂ com diferentes cargas e dispersões

de Pt, mostrando que os sítios interfaciais de Pt-O-Ce são responsáveis pela atividade via mecanismo redox de Mars van Krevlen.

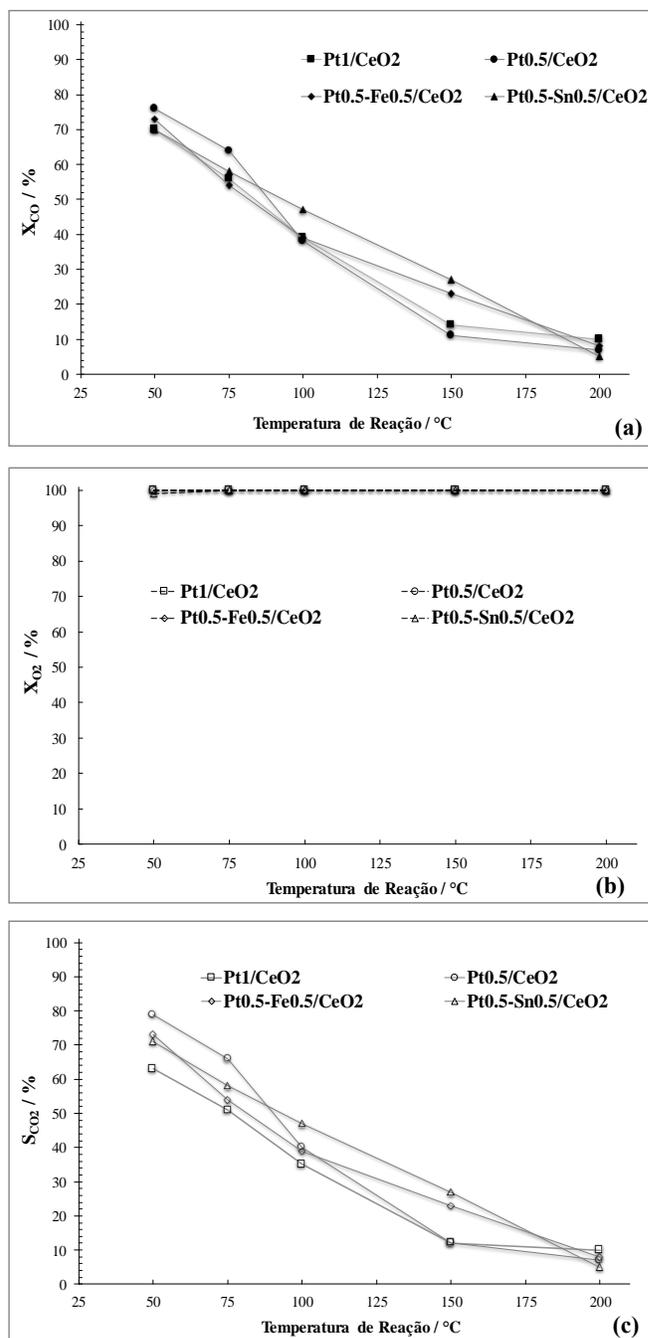


Figura 3. Conversão de CO (a), Conversão de O₂ (b) e Seletividade em CO₂ (b) na reação de PROX-CO para os catalisadores de Pt1/CeO₂, Pt0.5/CeO₂, Pt0.5-Fe0.5/CeO₂ e Pt0.5-Sn0.5/CeO₂

Recentemente, Gänzler e seus colaboradores (20) descreveram que a interface Pt/CeO₂ pode ser ajustada pela variação dos tamanhos das nanopartículas de Pt, o que

determina o número de sítios interfaciais entre nanopartículas de Pt e CeO₂. Foi demonstrado que a formação de pequenas nanopartículas de Pt, na faixa de 1 e 2 nm, induz variações na redutibilidade da CeO₂ e isso é um pré-requisito para a sua redução em baixas temperaturas. Além disso, a importância de uma interação ótima entre Pt e CeO₂, ativando a química redox é importante para aplicações envolvendo alta capacidade de armazenamento de oxigênio e aumento da oxidação de CO em baixas temperaturas.

Conclusões

Os catalisadores de Pt suportados em CeO₂ com teores mássico de Pt de 1 % e 0,5 %, com tamanhos de nanopartículas menores que 2 nm, podem ser preparados em uma única etapa, pelo método simples de redução por álcool. Os catalisadores obtidos mostraram máxima conversão de CO e seletividade a CO₂ a 50 °C para a reação de PROX-CO. Esta atividade a baixa temperatura pode ser resultado da metodologia utilizada para preparar o catalisador, que produz pequenas partículas de Pt e uma ótima interação entre elas e as nanopartículas de CeO₂ usadas como suporte, o que leva a um enfraquecimento da adsorção de CO sobre os sítios de Pt e favorece a adsorção e ativação do oxigênio nos sítios ativos redox nas interfaces de Pt/CeO₂. A adição dos promotores óxidos de ferro e estanho ocasionou uma leve melhora no desempenho dos catalisadores na faixa de temperatura entre 100 °C e 150 °C.

Agradecimentos

Os autores agradecem o apoio financeiro da FAPESP e SHELL Brasil por meio do Centro de Pesquisa de Inovação de Gás (RCGI), organizado pela Universidade de São Paulo, à ANT (FAPESP Proc. 2014/50279-4). FAPESP / Shell Proc. no 2017/11937-4 (CINE), a FAPESP Proc. no 2014/09087-4 e 2018/04802-8 e ao CNPq Proc. no 304869/2016-3 pelo apoio financeiro e ao Centro de Ciência e Tecnologia dos Materiais (CCTM) - IPEN-CNEN/SP pelas análises de MET.

Referências

1. Y. Lou; J. Liu, *Chemical Communications*, **2017**, 53, 9020 - 9023.
2. B. M. Eropak; E Aksoylu, *Catalysis Communications*, **2017**, 95, 67-71.
3. J. A. V. Bokhoven; C. Paun; J. Singh, *The Journal of Physical Chemistry*, **2014**, 13432 - 13443.
4. G. B. Leal; L. Ciotti; B. N. Watacabe; D. C. L. da Silva; R. M. Antoniassi; J. C. M. Silva; M. Linardi; R. Giudici; J. M. Vaz; E. V. Spinacé, *Catalysis Communications*, **2018**, 116, 38-42
5. S. Huang; K. Hara; A. Fukuoka, *Energy & Environmental Science*, **2009**, 2, 1060 - 1068.
6. B. Atalik; D. Uner, *Journal of Catalysis*, **2006**, 241, 268 - 275.
7. K. Liu; A. Wang; T. Zhang, *ACS Catalysis*, **2012**, 2, 1165 - 1178.
8. H. Zhang; X. Liu; N. Zhang; J. Zheng; Y. Zheng; Y. Li; C. Zhong; B. H. Chena, *Applied Catalysis B: Environmental*, **2016**, 180, 237 - 245.
9. A. Lopez; A. Larrea; V. Sebastian; M. P. Calatayud; S. Irusta; J. Santamaria, *ChemCatChem Catalysis*, **2016**, 8, 1479 - 1484.
10. Y. H. Kim; E. D. Park, *Applied Catalysis B: Environmental*, **2010**, 96, 41 - 50.
11. M. M. Schubert; M. J. Kahlich; G. Feldmeyer; M. Huttner; S. Hackenberg; H. A. Gasteiger; R. J. Behm, *Physical Chemistry Chemical Physics*, **2001**, 3, 1123 - 1131.
12. R. K. Singha; A. Shukla; A. Yadav; S. Sain; C. Pendem; L.N. S. K. Konathala; R. Bal, *Molecular Catalysis*, **2017**, 432, 131 - 143.
13. E. V. Spinacé; M. Linardi; A. O. Neto, *Electrochemistry Communications*, **2005**, 7, 265 - 369.
14. E.V. Spinacé; A. O. Neto, T. R. R. Vasconcelos; M. Linardi, *J. Power Sources*, **2004**, 137 17-23.
15. D.S. Paz; S. Damyanova; L.R. Borges; J. B. O. Santos; J. M. C. Bueno, *Applied Catalysis A, General*, **2017**, 548, 164 - 178.
16. Y. Gao; W. Wang; S. Chang; W. Huang, *ChemCatChem*, **2013**, 5, 3610-3620.
17. J. L. Ayastuy; A. Gil-Rodríguez; M. P. González-Marcos; M.A. Gutiérrez-Ortiz, *International Journal Hydrogen Energy*, **2006**, 31, 2231 - 2242.
18. S. Gatla; D. Aubert; G. Agostini; O. Mathon; S. Pascarelli; T. Lunkenbein; M.G. Willinger; H. Kaper, *ACS Catal.* **2016**, 6, 6151-6155.
19. C. S. Polster; R. Zhang; M. T. Cyb; J. T. Miller; C. D. Baertsch, *J. Catal.* **2010**, 273, 50-58.
20. A. M. Ganzler; M. Casapu; F. Maurer; H. Stormer; D. Gerthsen; G. Ferre; P. Vernoux; B. Bornmann; R. Frahm; V. Murzin; M. Nachtegaal; M. Votsmeier; J-D. Grunwaldt, *ACS Catal.* **2018**, 8, 4800-4811.
21. J. Kugai, T. Moriya, S. Seino, T. Nakagawa, Y. Ohkubo, H. Nitani, H. Daimon, T.A. Yamamoto, *International Journal Hydrogen Energy*, **2012**, 37, 4787-4797.