Efeito promotor de aluminatos MAl2O4 (M= Co e Ni) no desempenho do catalisador Pt/Al2O3 para reação de oxidação preferencial do CO (PROX-CO)

Carlos Alberto Chagas1\* e Martin Schmal2

1Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, CEP 21941-909 - Rio de Janeiro/RJ, Brasil.

2 Programa de Engenharia Química/COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, CEP 21941-914 - Rio de Janeiro/RJ, Brasil.

Resumo/Abstract

RESUMO - Neste estudo, o desempenho catalítico da Pt/alumina modificada pela adição de promotores de aluminatos MAl2O3 (Co e Ni) foi testado para a oxidação preferencial de CO em corrente rica em H2 (PROX-CO). A atividade e seletividade foram superiores as de um sistema de referência (Pt/alumina), que requer temperaturas mais altas (acima de 150 °C) para operar a taxas razoáveis. Para todos os catalisadores modificados, a conversão máxima ocorre a 150 °C, valor que está dentro da faixa de trabalho aceitável para este processo. Os resultados das caracterizações indicam que a presença de aluminatos facilitou a transferência de elétrons de Pt para o promotor (causada pelo contato próximo entre Pt e MAl2O4), resultando na diminuição da força de adsorção de CO e aumento da atividade a baixa temperatura. Os catalisadores modificados seguiram o mecanismo de Langmuir-Hinshelwood dual-site com CO adsorvendo preferencialmente nos sítios Pt e O2 adsorvendo nos sítios dos aluminatos. Além disso, a excelente estabilidade apresentada pelos catalisadores modificados após 30 horas de reação a 200 °C demonstra seu alto potencial para aplicações práticas de PROX-CO.

*Palavras-chave: Aluminatos, Níquel, Cobalto, Pt/alumina, Reação PROX-CO.*

ABSTRACT - In this study, the catalytic performance of Pt on alumina catalyst modified by adding MAl2O3 (Co and Ni) aluminates promoter has been tested for the preferential oxidation of CO in H2-rich stream (CO-PROX). Activity and selectivity were superior compared to those of a reference Pt/alumina system, which requires higher temperatures (above 150 °C) to operate at reasonable rates. For all the modified catalysts, the maximum conversion occurs at 150 °C, a value that is within the acceptable working range for this process. Characterizations results indicate that the presence of aluminates oxides facilitated the electron transfer from Pt to promotes (caused by Pt and MAl2O4 close contact), resulting in the decrease of CO adsorption strength and the enhancement of low-temperature activity. The modified catalysts followed the dual-site Langmuir-Hinshelwood mechanism with CO preferentially adsorbing at the Pt sites and O2 adsorbing at the aluminates sites. Also, the excellent stability presented by modified catalysts after 30 hours on stream at 200 °C demonstrates theirs high potential for practical CO-PROX applications..

*Keywords: Aluminates; Nickel; Cobalt; Pt/alumina; CO-PROX reaction*

## Introdução

A oxidação preferencial de CO por O2 em excesso de H2 (PROX-CO) tem sido proposta como uma das tecnologias promissoras para remover o CO produzido a partir da reforma a vapor de hidrocarbonetos com o mínimo consumo de H2 antes de sua introdução em células de combustível de membrana de troca de prótons (PEMFC) [1]. A reação PROX-CO é uma reação catalítica em fase gasosa por meio da qual o CO é transformado em CO2, produto que não interfere no funcionamento normal da PEMFC. Na reação PROX-CO, a oxidação de CO (CO(g) + 0,5O2(g) → CO2(g); ΔH298K= -283 kJ/mol) é a reação alvo, enquanto a oxidação de H2 ( H2(g) + 0,5O2(g) → H2O(v); ΔH298K= -242 kJ/mol) é uma reação secundária que deve ser minimizada [2]. De fato, em altas temperaturas, podem ocorrer outras reações indesejadas, como a reação reversa de deslocamento gás-água e metanação de CO. Essas reações devem ser evitadas porque consomem um e três mols de H2 por mol de CO, respectivamente, envolvendo uma perda significativa de H2 [3]. Outro aspecto que também devem ser considerado para aplicação prática é sua resistência à desativação, principalmente para os estudos envolvidos em industrializações.

A eficiência de um catalisador PROX-CO depende de sua oxidação seletiva de CO, ao mesmo tempo em que inibe a reação indesejada de oxidação de hidrogênio mencionada acima, e de sua resistência à desativação. Os catalisadores de Pt/alumina representam os principais componentes do catalisador comercial para a reação PROX-CO, como foi relatado pela primeira vez para tal reação para purificar o hidrogênio usado na síntese de amônia [4]. Atualmente é bem conhecido que a oxidação de CO em catalisadores de Pt/alumina segue um mecanismo de Langmuir-Hinshelwood competitivo de sítio único, onde CO e O2 adsorvem competitivamente nos sítios livres de Pt [5]. No entanto, como o calor de adsorção na superfície da Pt é muito maior para CO do que para O2, a superfície é predominantemente coberta por CO em pressões ambientes e baixas temperaturas, bloqueando assim a adsorção dissociativa de O2 [6]. Consequentemente, a reação de oxidação deve ocorrer acima da temperatura de dessorção do CO, e a temperatura na qual a conversão é de 100% é geralmente superior a 150 °C [7].

A fim de melhorar os catalisadores de Pt/Al2O3 para oxidação de CO em baixas temperaturas, estratégias necessárias devem ser adotadas para enfraquecer a adsorção de CO e aumentar a adsorção de O2, que é essencial para a oxidação de CO em baixa temperatura. Nesse sentido, um catalisador de Pt promovido com um óxido metálico mostra-se mais ativo (conversão de CO) e seletivo (seletividade a CO2) em comparação com o monometálico contendo apenas platina (Pt/Al2O3) [2]. Seu aumento de atividade é devido à presença de um promotor de óxido metálico, que fornece um local adicional para adsorção dissociativa de O2 e, portanto, elimina a inibição normal observada na oxidação de CO em catalisadores de Pt [8]. A presença de MOx não apenas fornece oxigênio reativo, mas também enfraquece a adsorção de CO nos sítios de metais nobres devido à forte interação entre os metais nobres e o MOx e, assim, aumenta a atividade de oxidação de CO em baixa temperatura [3]. Além disso, diferentemente dos sistemas monometálicos (Pt/Al2O3), os catalisadores bimetálicos exibem um mecanismo de Langmuir-Hinshelwood dual-site não competitivo, no qual o CO adsorvido nos sítios de Pt reage com as espécies ativas de oxigênio fornecidas pelas espécies MOx [3].

No presente estudo, o desempenho catalítico da Pt sobre o catalisador de alumina modificado pela adição de aluminatos de cobalto e níquel (CoAl2O4 e NiAl2O4, respectivamente) à formulação do catalisador referência foi avaliado. Esses catalisadores foram testados para reação PROX-CO em excesso de H2. Uma série de experimentos de caracterização foram realizados a fim de explorar a relação estrutura-atividade e a natureza dos centros ativos dos catalisadores modificados e de referência. Experimentos para avaliar a estabilidade também foram realizados durante 30 h de reação a 200 °C.

## Experimental

*2.1. Preparação dos catalisadores.*

O γ-Al2O3 usado como suporte (AlO) foi obtido pela calcinação da boemita a 700 °C por 6 h em uma mufla usando uma taxa de aquecimento de 10 °C/min para melhorar sua estabilidade térmica e eliminar as impurezas da superfície. O catalisador de platina (PtAlO) foi preparado por impregnação úmida do suporte de AlO, empregando uma solução aquosa de precursor de platina para produzir uma carga de Pt de 2,0% em peso no catalisador final. Após a impregnação, a amostra foi seca a 110 °C durante à noite, seguida de calcinação a 600 °C em ar por 1 h. Este catalisador foi utilizado como referência para representar o catalisador comercial.

A adição de Co e Ni para obtenção dos catalisadores modificados foi realizada por impregnação sequencial do catalisador PtAlO (após calcinação) usando uma solução aquosa dos sais precursores de nitratos de níquel e cobalto. Os sólidos obtidos foram novamente secos e calcinados seguindo o mesmo procedimento descrito anteriormente. A carga nominal de metal para esses catalisadores bimetálicos foi de 3,0% em peso para Ni e Co e denotados como NiPtAlO e CoPtAlO, respectivamente.

*2.2. Caracterização dos catalisadores*

A análise da composição química foi realizada por espectroscopia de fluorescência de raios-X (FRX) usando um espectrômetro Rigaku modelo RIX 3100. As propriedades texturais foram determinadas por experimentos de fisissorção de nitrogênio. As isotermas de adsorção/dessorção de N2 foram coletadas na temperatura do nitrogênio líquido usando um equipamento ASAP modelo 2020. Todas as amostras foram desgaseificadas a 200 °C por 24 horas antes dos experimentos de adsorção. As medidas de difratometria de raios X (DRX) foram realizadas em um difratômetro Miniflex Rigaku operado a 30 kV e 15 mA e usando CuKα (λ = 1,5406 Å) como fonte de radiação. Os dados foram coletados na faixa 2θ de 10-80° com um tamanho de passo de 0,05° e tempo de contagem de 1 s por passo. Experimentos de redução de temperatura programada de hidrogênio (TPR-H2) foram realizados em um sistema equipado com um detector de condutividade térmica (TCD) para quantificar o H2 consumido. Antes dos experimentos de redução, os catalisadores foram secos a 150 °C por 30 min em corrente de Ar de 30 mL/min para remover a umidade adsorvida. Após resfriamento à temperatura ambiente, os catalisadores foram aquecidos a 1000 °C a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, empregando uma mistura gasosa de 1,53% em volume de H2/Ar (30 mL/min). O estado químico da superfície dos átomos e sua abundância relativa foram avaliados por espectroscopia de fotoelétrons de raios X (XPS) usando um espectrômetro ESCALAB 250 (Thermo Scientific), empregando Al Kα monocromático (1486,6 eV) como fonte de raios X..

*2.3. Testes catalíticos*

A atividade catalítica foi avaliada à pressão atmosférica e diferentes temperaturas (entre 50 e 200 °C) em um reator de quartzo de leito fixo de fluxo contínuo. Antes do teste catalítico, os catalisadores (150 mg) foram pré-tratados em corrente de He (60 mL/min) a 200 °C por 60 min, seguido de resfriamento até a temperatura inicial de reação em hélio. O gás de alimentação consistindo de CO (1 vol.%) e O2 (1 vol.%), H2 (60 vol.%) e equilíbrio He e a vazão total foi mantida constante em 100 mL/min. Os gases de saída foram analisados online por um cromatógrafo a gás (Varian, modelo CP3800) equipado com uma coluna Carboxen®-1010 com hélio como carreador e então quantificados usando detectores TCD e FID.

## Resultados e Discussão

*Atividade catalítica na reação PROX-CO*

As curvas de conversão de CO em função da temperatura de reação para os catalisadores modificados são apresentadas na Fig. 1A. Para comparação, a conversão de CO do catalisador de referência PtAlO também está incluída. Como pode ser observado, a conversão de CO para o catalisador PtAlO é baixa e atingiu um valor máximo de 39% a 200 °C. Esta forma da curva de conversão de CO é típica de um catalisador inibido por CO e é semelhante àquelas relatadas na literatura para Pt/Al2O3 [2]. Isso ocorreu devido a uma forte tendência de adsorção de CO em baixas temperaturas que envenena a superfície da Pt. Esses catalisadores são caracterizados por operar em temperaturas em torno de 170 a 200 °C [9]. Na faixa de temperatura aqui investigada, o suporte de alumina (AlO) foi inativo na reação.

Por outro lado, a conversão de 100% sobre o catalisador NiPtAlO foi obtida a 150 °C e foi mantido com o aumento adicional da temperatura da reação. Considerando que o valor máximo de conversão de CO de 96% foi alcançado a 125 °C para o catalisador CoPtAlO e com o aumento adicional na temperatura de reação para 200 °C diminuiu ligeiramente para aproximadamente 88%.



**Figura 1.** Atividade e seletividade dos catalisadores: conversão de CO (A) e seletividade de CO2 (B).

A atividade catalítica é comumente associada em termos de temperatura correspondente a 30 e 50% de conversão de CO a CO2 (T30%CO e T50%CO, respectivamente). À luz desses resultados, pode-se concluir que CoPtAlO e NiPtAlO exibem excelente atividade para a reação PROX-CO em comparação com o catalisador PtAlO. Esse desempenho evidenciou a superioridade da atividade dos catalisadores modificados quando comparados ao de referência. Além disso, a temperatura na qual a conversão de CO atingiu 50% (T50%CO) para os catalisadores CoPtAlO é de 90 °C, muito inferior aos 110 °C do catalisador NiPtAlO.

As curvas de seletividade de CO2 são apresentadas na Fig. 1B. Este perfil é muito importante para determinar a adequação do catalisador para uma possível aplicação industrial. Ambos os catalisadores NiPtAlO e CoPtAlO apresentaram seletividade para CO2 de 100% em baixa temperatura (até 75 °C), mas esses valores diminuíram drasticamente para 67 e 63%, respectivamente, quando a temperatura da reação aumentou de 75 para 125 °C. Esse fenômeno é causado pela adsorção e oxidação competitivas de H2, o que implica na formação de H2O em vez de CO2. Como esperado para o catalisador de referência PtAlO, a seletividade ao CO2 nunca chegou a 100 % permanecendo praticamente nula até cerca de 125 °C, atingindo o valor máximo de 27% a 200 °C. Além disso, uma pequena quantidade de metano (não mostrada) foi detectada para todos os catalisadores, provavelmente devido às indesejáveis reações de metanação de CO ou CO2 presentes em temperaturas de reação acima de 150 °C [10]. Isso é consistente com nossos trabalhos anteriores, onde encontramos evidências de metanação acima de pelo menos 150 °C [1].

Para avaliar a estabilidade dos catalisadores na reação PROX-CO, experimentos adicionais foram realizados a 200 °C durante 30 horas de reação. A Fig. 2 mostra a conversão de CO e a seletividade para CO2 em função do tempo para todos os catalisadores. Os catalisadores NiPtAlO e CoPtAlO apresentaram boa estabilidade em termos de atividade (conversão de CO) e seletividade de CO2 durante 30 horas em operação, demonstrando que os catalisadores têm potencial para aplicação prática na reação PROX-CO.

Por outro lado, o catalisador PtAlO apresentou um leve aumento de atividade e seletividade nas primeiras 20 horas de reação, permanecendo praticamente constantes em até 20 horas. A fim de investigar e entender a diferença nos comportamentos catalíticos entre os catalisadores modificados (CoPtAlO e NiPtAlO) e PtAlO, caracterizações adicionais são conduzidas na seção a seguir.



**Figura 2.** Estabilidade dos catalisadores a 200 °C por 30 h na reação PROX-CO.

*Composição química e propriedades texturais*

As composições dos catalisadores foram verificadas por análise de FRX (Tabela 1) e os resultados obtidos mostraram que as quantidades de Co, Ni e Pt carregadas no suporte de alumina coincidem com os valores nominais dentro do erro experimental. Esta descoberta indica que todos os metais foram impregnados com sucesso na alumina. Todas as isotermas (não mostradas aqui) exibiram características comuns e são semelhantes em forma ao tipo IV com loops de histerese H1 de acordo com a última definição da IUPAC em 2015 [11], que são características de materiais mesoporosos com poro cilíndrico.

**Tabela 1.** Propriedades texturais e resultados de FRX.

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| Amostras | SBET(m2/g) | Vtotal(cm3/g) | DBJH(Å) | Composição Química (%p/p) |
| Pt | NiO | CoO |
| AlO | 140 | 0.364 | 73 | - | - | - |
| PtAlO | 135 | 0.413 | 79 | 2,1 | - | - |
| CoPtAlO | 130 | 0.393 | 79 | 2,1 | - | 3,1 |
| NiPtAlO | 133 | 0.377 | 78 | 2,1 | 2,9 | - |

*Propriedades estruturais e superficiais dos catalisadores*

Os resultados das análises de DRX são apresentados na Figura 3. O suporte de AlO exibe picos largos localizados em torno de 2θ = 37,2, 39,3, 45,4, 59,4 e 66,7° correspondentes a os planos de difração (311), (222), (400), (511) e (440), respectivamente, característicos da fase γ-Al2O3 (JCPDS 10-0425) com baixa cristalinidade. Essas reflexões também foram observadas nos padrões XRD de todos os catalisadores. Nenhum outro pico de difração devido a precursores ou impurezas foi detectado. É importante ressaltar que um pequeno pico de difração localizado em 2θ = 33,5° no padrão DRX do catalisador PtAlO, correspondente às facetas (101), pode ser associado à fase PtO (JCPDS 42-0866). Um resultado semelhante foi observado para o catalisador NiPtAlO, sugerindo que as espécies de Pt foram pouco dispersas no suporte de alumina.

O catalisador CoPtAlO exibiu apenas picos de difração localizados em 2θ = 31,2, 36,8 e 59,5° além daqueles relativos à alumina. Esses picos são consistentes com aqueles correspondentes às estruturas Co3O4 (JCPDS 43-1003) ou CoAl2O4 (JCPDS 44-0160). Observe que eles têm um padrão de pico semelhante e as posições dos picos são quase as mesmas com uma pequena diferença na constante de rede (a=8,111 para CoAl2O4 e a=8,088 para Co3O4). Assim, não foi possível distinguir essas duas fases por DRX.



**Figura 3.** Difratometria de raios X dos catalisadores.

Para o catalisador NiPtAlO, não foram detectados picos de difração correspondentes às espécies de NiO. Isso sugere que essas espécies são muito pequenas para serem detectadas por DRX ou que reagiram com o suporte γ-Al2O3 para formar uma fase do tipo espinel (NiAl2O4), uma vez que uma pequena quantidade desse composto intersticial pode ser formada mesmo em uma temperatura de calcinação de 500 °C [12]. É muito difícil discriminar entre as fases de NiAl2O4 e γ-Al2O3 com base apenas nas características de DRX porque tanto NiAl2O4 quanto γ-Al2O3 possuem estruturas de espinélio com padrões de difração quase idênticos. No entanto, a formação desse composto foi confirmada e explorada pelas análises XPS e TPR-H2, conforme mostrado na sequência.

Os espectros de XPS para o catalisador PtAlO (não mostrados aqui) revelou a presença dos elementos Al, O, Pt e C. O último está presente devido à contaminação do meio ambiente. Devido à intensa sobreposição entre os sinais Al 2p e Pt 4f, o estado químico da Pt na superfície do catalisador foi determinado monitorando o sinal Pt 4d [13]. As energias de ligação do Pt 4d5/2 e Pt 4d3/2 para o catalisador PtAlO aparecem em cerca de 316,8 e 333,6 eV, respectivamente. Este resultado indica a existência apenas de espécies Pt2+ oxidadas como PtO na superfície PtAlO [13]. Essa atribuição do estado de oxidação da Pt é difícil, e os dados da literatura são contraditórios. No entanto, a presença de Pt2+ é suportada por experimentos DRX. O espectro Al 2s de alta resolução mostra um pico em 119,1 eV, que corresponde ao alumínio no estado Al3+ em óxidos de alumínio. O espectro de O 1s exibiu apenas um pico acentuado em 531,2 eV devido à presença da ligação Al-O.

Os espectros XPS de alta resolução do catalisador NiPtAlO são apresentados na Figura 4. O espectro relativo à região Pt 4d mostrou dois picos em 317,4 e 334,3 eV, que são características da espécie Pt2+ na forma de PtO. O espectro do níquel exibiu o pico principal em torno de 856,3 eV correspondente à linha Ni 2p3/2, seguido por um pico satélite shake-up relativamente intenso em torno de 862,2 eV, características de espécies tetraédricas de Ni2+ na forma de fase NiAl2O4 [14]. Tais posições confirmam a formação de solução de óxido de níquel-alumina e excluem a presença de NiO puro cuja energia de ligação seria esperada em 854 eV [14]. Esta descoberta concorda com a análise de DRX discutida anteriormente.



**Figura 4.** Análise de XPS do catalisador NiPtAlO.

A Figura 5 ilustra os espectros de XPS do catalisador CoPtAlO. O espectro Pt 4d apresentou dois picos principais em 317,5 e 334,5 eV que podem ser atribuídos à espécie Pt. Curiosamente, os picos principais (4d5/2) referidos ao Pt2+ são deslocados para energias de ligação mais altas (317,4 + 0,1 eV) para ambos os catalisadores modificados em comparação com o PtAlO (316,8 eV). Este resultado revela uma mudança na densidade eletrônica dos átomos de platina (Ptδ+) devido à presença de óxidos metálicos em contato próximo com os átomos de Pt.

O espectro Co 2p XPS exibiu dois picos principais em 781,4 e 796,8 eV associados às regiões do dupleto Co 2p3/2 e Co 2p1/2, respectivamente. Esses resultados revelaram que os átomos de cobalto estão em um estado de oxidação 2+ com coordenação tetraédrica na rede da fase espinélio CoAl2O4. Além disso, a ausência de picos em torno de 780,4 e 779,7 eV confirma que a espécie Co3O4 não foi formada.



**Figura 5.** Análise de XPS do catalisador CoPtAlO.

Os perfis de redução (Fig. 6) revelaram, como esperado, que nenhum pico de redução foi observado para o suporte γ-Al2O3 na faixa de temperatura analisada, confirmando que o suporte de alumina é estável sob atmosfera de redução. O catalisador CoPtAlO exibiu um perfil TPR-H2 formado por duas regiões de temperatura consecutivas associadas à redução de espécies de cobalto (de Co2+ para Co0) na forma CoAl2O4. Isso foi corroborado pela análise XPS, onde a existência de espécies de Co3+ foi praticamente descartada. A primeira região de redução ocorre entre 210 e 450 °C e está associada à redução de espécies de cobalto facilmente redutíveis que existiam na superfície do óxido de cobalto-aluminato (CoAl2O4/γ-Al2O3). A segunda região de redução ocorre entre 450 e 800 °C, expressando a redução das espécies de Co na estrutura do bulk. A redução de espécies de cobalto no espinela de CoAl2O4 a granel é geralmente difícil de reduzir, ocorrendo em temperaturas acima de 600 °C. No entanto, nosso resultado demonstra que a Pt pode atuar como promotora de picos de deslocamento para temperaturas mais baixas, melhorando a redutibilidade do cobalto, especialmente para as espécies de superfície. Observações semelhantes são relatadas na literatura para catalisadores à base de CoAl2O4 promovidos com metais nobres [15]. É amplamente sugerido que a dissociação de H2 e o transbordamento na superfície do metal Pt são provavelmente um mecanismo catalítico para acelerar a redução de espécies de cobalto, embora o mecanismo permaneça obscuro.

O perfil de redução do catalisador NiPtAlO apresentou três picos de redução consecutivos que demonstram diferentes graus de interação entre as espécies de Ni e o suporte de alumina. O pico de redução observado a 365 °C é atribuído à redução da espécie Ni de superfície (Ni2+→Ni0) que existe na superfície do catalisador. Considerando que o segundo pico de redução ampla em torno de 730 °C corresponde à fase de NiAl2O4 em massa, onde as espécies de Ni não foram completamente integradas na estrutura do espinélio (NiO-Al2O3) com redutibilidade em temperaturas moderadas. Finalmente, o último pico de redução ampla em torno de 915 °C corresponde à espécie de Ni menos redutível integrada à fase espinélio, que devido à sua alta estabilidade reduz acima de 900 °C [16]. Esta observação confirma que espécies de Ni foram inseridas na estrutura da alumina para formação da fase aluminato de níquel bem dispersa na matriz de alumina (NiAl2O4/γ-Al2O3).



**Figura 6.** Perfis de TPR-H2 dos catalisadores.

A partir das curvas H2-TPR também é verificado que para ambos os catalisadores NiPtAlO e CoPtAlO o processo de redução começou apenas acima de 200 °C, indicando que as espécies promotoras são estáveis (na forma de óxido) dentro da faixa de temperatura e atmosfera redutora utilizada em nossos testes catalíticos. Por outro lado, todos os catalisadores exibiram uma redução de espécies de Pt à temperatura ambiente, confirmando que durante os testes do catalisador a platina está em uma forma reduzida. Isso é característico da redução de espécies livres de PtO (detectadas anteriormente por medição de DRX) com interação fraca com o suporte de alumina.

## Conclusões

Em resumo, a atividade catalítica da Pt em catalisadores de alumina com aluminatos de MAl2O3 (Co e Ni) incorporados à formulação do catalisador para a reação PROX-CO foi estudada na faixa de temperatura de 50–200 °C. Mostramos que os catalisadores modificados de Pt/alumina são uma excelente alternativa para a reação PROX-CO em temperaturas mais baixas. Nossos resultados sugerem que a presença de óxidos de aluminatos facilitou a transferência de elétrons da Pt para o fomento, resultando na diminuição da força de adsorção de CO e aumento da ativação do oxigênio. Os catalisadores modificados seguiram o mecanismo de Langmuir-Hinshelwood dual-site com CO adsorvendo preferencialmente nos sítios Pt e O2 adsorvendo nos sítios aluminatos. Comparando nossos resultados com aqueles relatados na literatura, podemos concluir que nossos catalisadores são materiais adequados para purificação de hidrogênio pela reação CO-PROX em temperaturas mais baixas, mas a taxa de oxidação de H2 deve ser diminuída para aplicações em células a combustível.

## Agradecimentos

Os autores agradecem a CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior), CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico) e FAPERJ (Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio de Janeiro) pelo apoio financeiro. Os autores agradecem ao RECAT/UFF (Laboratório de Cinética, Catálise e Reatores Químicos da Universidade Federal Fluminense) pela análise de XPS.

## Referências

1. Chagas C. A, de Souza E. F, Manfro R. L, et al*., Appl. Catal., B.* **2016,** 182, 257-265.
2. Jain SK, Crabb EM, Smart LE, et al., *Appl. Catal., B.* **2009**, 89:349–355.
3. Liu X, Korotkikh O, Farrauto R, *Appl. Catal., A.* **2002,**226:293–303.
4. Brown ML, Green JAW (1963) U.S. Patent 3 088 919
5. Ayastuy JL, González-Marcos MP, Gutiérrez-Ortiz MA. Catal. Commun. **2011,** 12:895–900.
6. Newton MA, Ferri D, Smolentsev G, et al., Nat. Commun. **2015,** 6:1–7.
7. Liu K, Wang A, Zhang T. ACS Catal. **2012,** 2:1165–1178.
8. Kumar J, Deo G, Kunzru D (2016) Int. J. Hydrog. Energy. **2016,** 41:18494–18501.
9. Ayastuy JL, González-Marcos MP, González-Velasco JR, Gutiérrez-Ortiz MA, *Appl. Catal., B.* **2007**, 70:532–541.
10. Nguyen TS, Morfin F, Aouine M, et al., Catal. Today, **2015**, 253:106–114.
11. Thommes M, Kaneko K, Neimark A V., et al., Pure Appl. Chem. **2015,** 87:1051–1069.
12. Gao Z, Cui L, Ma H. Int. J. Hydrog. Energy. **2016,** 41:5484–5493.
13. Navarro RM, Álvarez-Galván MC, Sánchez-Sánchez MC, et al. *Appl. Catal., B.* **2005,**55:229–241.
14. Farahani MD, Dasireddy VDBC, Friedrich HB. ChemCatChem, **2018,** 10:2059–2069.
15. Horiuchi H, Shishido T, Saitow A, et al., Mater. Sci. Eng. A **2001,** 312:237–243.
16. Salehi E, Azad FS, Harding T, Abedi J. Fuel Process. Technol. **2011,** 92:2203–2210.