

Catalisadores de platina atômicamente dispersa suportados em CeO₂ para hidrogenação do CO₂

Maria Isabella Zachi Soares^{1*}, Taline Alves Ribeiro¹, Luiz Henrique Vieira¹

¹Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, SP, Brasil

*zachi.soares@usp.br

Resumo/Abstract

RESUMO - A reutilização de CO₂ a partir da sua hidrogenação é uma estratégia promissora para mitigar o efeito das emissões e integrar hidrogênio renovável na indústria química. Neste estudo, foram desenvolvidos catalisadores de Pt/CeO₂ utilizando suportes de CeO₂ calcinados a 400 °C e 800 °C, com teores de platina de 0,1% e 1,0% em massa, visando avaliar a influência da temperatura de tratamento térmico e da carga metálica no desempenho da hidrogenação de CO₂. Os materiais foram caracterizados por DRX, MEV, MET de alta resolução, TPR-H₂, fisissorção de N₂. As micrografias de MEV e HR-TEM confirmaram a predominância da morfologia cúbica, e as distâncias interplanares compatíveis com a estrutura fluorita da CeO₂. A análise de DRX e TPR indicaram alta dispersão da Pt metálica. Nos testes catalíticos de hidrogenação de CO₂, o catalisador 0.1PtCeO₂_800 apresentou os melhores resultados em seletividade e taxa de formação de CO. Os resultados destacam a importância do controle da morfologia do suporte, da carga metálica e do tratamento térmico no desempenho catalítico de sistemas Pt/CeO₂.

Palavras-chave: catalisadores de átomo único, platina, CeO₂, hidrogenação de CO₂, dispersão atômica

ABSTRACT - CO₂ reuse through hydrogenation presents a promising approach to reduce emissions and integrate renewable hydrogen into the chemical industry. In this study, Pt/CeO₂ catalysts were prepared using CeO₂ supports calcined at 400 °C and 800 °C, with platinum loadings of 0.1% and 1.0% by weight. The objective was to evaluate the impact of heat treatment temperature and metal loading on the performance of CO₂ hydrogenation. The materials were characterized by XRD, high-resolution TEM, H₂-TPR, and N₂ physisorption. SEM and HR-TEM micrographs confirmed primarily cubic morphology, and interplanar distances consistent with the fluorite structure of CeO₂. XRD and TPR results indicated the presence of highly dispersed metallic Pt. In catalytic tests, the 0.1PtCeO₂_800 catalyst exhibited the best performance in CO selectivity and formation rate. These findings demonstrate that support morphology, metal loading, and heat treatment are crucial factors influencing the catalytic behavior of Pt/CeO₂ systems.

Keywords: single-atom catalysts, platinum, CeO₂, CO₂ hydrogenation, atomic dispersion

Introdução

Converter o dióxido de carbono (CO₂) em produtos químicos de interesse, como o monóxido de carbono (CO), por meio da hidrogenação catalítica, representa uma estratégia promissora para o aproveitamento desse gás-estufa, ao mesmo tempo em que permite integrar fontes renováveis de hidrogênio em processos industriais (2). No entanto, alcançar alta eficiência, seletividade e estabilidade sob temperaturas brandas e pressão ambiente ainda é um desafio considerável (3). Nesse cenário, os catalisadores de átomo isolado (*single-atom catalysts* – SACs) emergem como uma abordagem interessante na catálise heterogênea, ao proporcionarem máxima eficiência atômica de metais nobres e um controle refinado das propriedades catalíticas (4,5). O óxido de cério (CeO₂), por exemplo, destaca-se pela sua natureza redox e pela abundância de defeitos estruturais especialmente vacâncias de oxigênio, que favorecem a ancoragem e a estabilização dos sítios metálicos isolados (5,6,7). Em particular, sistemas baseados em átomos isolados de platina (Pt) têm mostrado desempenho catalítico nas reações que envolvem o CO₂, com alta atividade mesmo em temperaturas moderadas (8,9). Neste trabalho, desenvolvemos catalisadores de Pt/CeO₂ com sítios metálicos

isolados visando compreender como a estrutura do suporte e a dispersão atômica influenciam o desempenho catalítico.

Experimental

Os suportes de CeO₂ foram obtidos por coprecipitação de Ce(NO₃)₃·6H₂O com NaOH, seguida de tratamento hidrotérmico (200 °C, 24 h) e calcinação (350 °C, 4 h). A platina foi incorporada aos suportes por impregnação úmida, com teores nominais de 0,1% e 1,0% em massa. A dispersão foi realizada por aprisionamento atômico em alta temperatura, através de calcinação a 800 °C por 4 h em ar estático. As amostras foram denominadas: 0.1PtCe800, 1.0PtCe800. Adicionalmente foi preparada uma amostra calcinada em baixa temperatura, denominada 1.0PtCe400. Os materiais foram caracterizados por difração de raios X (DRX), redução à temperatura programada com hidrogênio (H₂-TPR), fisissorção de nitrogênio, microscopia eletrônica de transmissão em alta resolução (HR-TEM) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Os testes catalíticos foram realizados em um reator de leito fixo sob pressão atmosférica, utilizando catalisador previamente reduzido a 250 °C. A análise dos produtos foi realizada por cromatografia gasosa, com detectores TCD.

Resultados e Discussão

A micrografia de MEV (fig. 1A) confirmou a predominância da morfologia nanocúbica, evidenciando partículas com faces planas e bem definidas. A análise por HR-TEM revelou distância interplanar de 0,27 nm, atribuída ao plano (200) (fig. 1B), em concordância com a estrutura cúbica tipo fluorita (JCPDS n° 34-0394) mesma estrutura identificada na análise de DRX. Ademais, a ausência de picos de Pt nos difratogramas sugerem alta dispersão do metal sobre a superfície da céria.

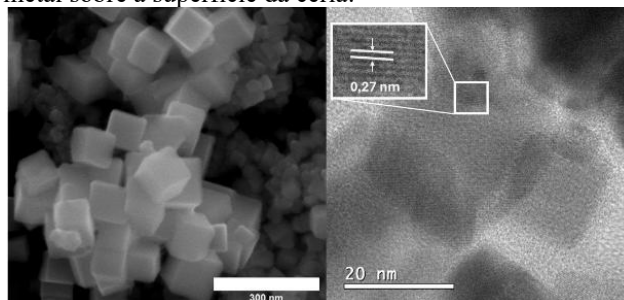


Figura 1. Micrografias dos nanocubos de CeO₂ a) FEG-MEV e b) HR-TEM.

As análises de fisissorção de N₂ (isotermas tipo IV) confirmam a porosidade intercrystalina das amostras. O catalisador 0.1PtCeO₂_800 apresentou uma área superficial intermediária (24,25 m²/g), mantendo estrutura porosa estável mesmo após calcinação a 800 °C, com diâmetro médio de poro de 2,22 nm. Em comparação, o 1PtCeO₂_400 exibiu a maior área superficial (41,05 m²/g) e poros menores, enquanto o 1PtCeO₂_800 sofreu maior sinterização, resultando em menor área (17 m²/g) e volume de poros significativamente maior (0,650 cm³/g). Esses dados indicam que o 0.1PtCeO₂_800 equilibra bem a estabilidade textural com a acessibilidade aos sítios ativos, favorecendo seu desempenho catalítico.

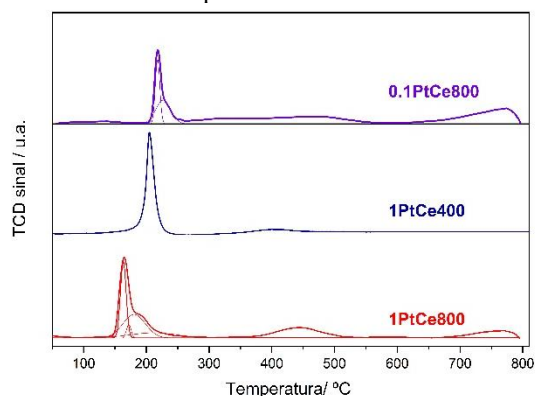


Figura 2. Perfis de TPR dos catalisadores Pt/CeO₂ em função da temperatura.

Os perfis de TPR-H₂ (fig. 2) mostraram que os catalisadores calcinados a 400 e 800 °C exibiram picos estreitos em temperaturas próximas de 200 °C, típicos de Pt altamente dispersa, características de sítios homogêneos. Os picos acima de 600 °C são atribuídos à redução do suporte

via *spillover*, sugerindo forte interação metal-suporte. O catalisador 0.1PtCe800_ apresentou a maior seletividade para CO e as maiores taxas de formação de CO (mol CO·mol Pt⁻¹·min⁻¹) em todas as temperaturas (fig. 3). Esse desempenho pode ser atribuído à preservação da estrutura e à alta dispersão de Pt estabilizada pela morfologia nanocúbica e pela calcinação a 800 °C.

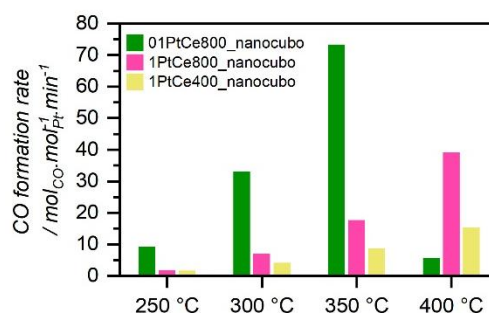


Figura 3. Avaliação catalítica dos materiais na reação de hidrogenação de CO₂ e a taxa de formação de CO em função da temperatura.

Conclusões

Os resultados indicam que a morfologia cúbica, a baixa carga de Pt e a calcinação a 800 °C favoreceram a formação de sítios ativos altamente dispersos, que promoveram o melhor desempenho redox e catalítico, com maior seletividade e formação de CO a partir da hidrogenação do CO₂. Os resultados evidenciam que a calcinação do suporte e a dispersão atômica são fatores-chave para a eficiência da hidrogenação de CO₂. O presente estudo, destaca o potencial dos catalisadores de Pt/CeO₂ com átomos isolados para a reutilização de CO₂.

Agradecimentos

Ao suporte da FAPESP (2022/06419-2 e 2024/08192-0) e do CNPq.

Referências

1. X. Wang, G. Wang, J. Wang, et al., ACS Catal. 2015, 5, 6337–6349.
2. Z. Sui, Y. Qin, H. Wang, S. Zhang, Adv. Energy Mater. 2021, 11, 2003166.
3. S. Ji, J. Liu, Y. Wang, et al., Chem. Rev. 2020, 120, 13930–13984.
4. S. Mitchell, J. Pérez-Ramírez, Nat. Commun. 2020, 11, 4821.
5. R. Lang, M. Smith, L. Zhou, Chem. Rev. 2020, 120, 11987–12054.
6. N. Daelman, M. Capdevila-Cortada, N. López, Nat. Mater. 2019, 18, 1215–1221.
7. Y. Chen, Q. Song, Y. Yao, et al., J. Catal. 2022, 415, 174–185.
8. X. Ye, Z. Wang, D. Chen, et al., Nano Res. 2019, 12, 1401–1409.