



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO:
Sistemas de Processos Químicos e Informática

**"Estudo das Propriedades Físico-químicas
de Catalisadores à base de CeO_2 e $Pd-CeO_2$
Modificados por Alcalinos"**

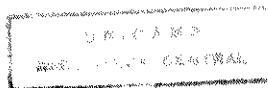
Autor: Fátima Maria Zanon Zotin

Orientador: Prof. Dr. Antonio José Gomez Cobo

Co-Orientador: Dr. Roger Fréty

Tese apresentada à Faculdade de Engenharia Química, como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

Dezembro, 1995



6704995

UNIDADE	BC
CHAMADA:	UNICAMP
	Z78e
	E.
	27555
	667/96
	<input type="checkbox"/> C <input type="checkbox"/> D <input checked="" type="checkbox"/> X
RECO	R\$11,00
DATA	01/05/96
CPD	C.M.00087967-1

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA - BAE - UNICAMP

Z78e

Zotin, Fátima Maria Zanon

Estudo das propriedades fisico-químicas de catalisadores à base de CeO_2 e $Pd-CeO_2$ modificados por alcalinos / Fátima Maria Zanon Zotin.-- Campinas, SP: [s.n.], 1995.

Orientador: Antonio José Gomez Cobo ; Roger Fréty.
Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Campinas
Faculdade de Engenharia Química.

1. Catalisadores. 2. * Óxido de Cério. I. Cobo, Antonio José Gomez. II. Fréty, Roger. III. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. IV. Título.

Resumo

O objetivo deste trabalho foi estudar as propriedades físico-químicas e catalíticas dos sistemas CeO_2 e Pd-CeO_2 , empregando-se óxidos de cério de alta (C400) e de baixa área específica (C850), dopados ou não com sais de sódio e bário. Analisou-se igualmente a influência da presença de contaminantes, tais como carbonatos e nitratos, nestas propriedades. Foi realizado um amplo estudo das propriedades oxirredutoras desses catalisadores através da técnica de redução a temperatura programada (TPR) convencional e associada com espectrometria de massas, TPR em TG/DTA, além de um estudo da redução em balança magnética. As propriedades catalíticas foram avaliadas em reações de oxidação de alcanos e na conversão do etanol em atmosfera inerte ou oxidante.

A presença de contaminantes promove modificações importantes nos perfis de TPR dos sólidos. Esses contaminantes são, essencialmente, carbonatos (naturalmente adsorvidos do ar atmosférico pelo CeO_2) e nitratos, oriundos da etapa de impregnação, que permanecem no sistema mesmo após calcinação a 450°C . A presença de sódio, nesse caso, favorece a estabilização destes contaminantes. Resultados de análises via espectrômetro de massas revela espécies carbonatos sendo eliminadas na forma de CO a temperaturas próximas a 800°C , em atmosfera redutora. Os nitratos são reduzidos a temperaturas próximas à da redução da superfície do CeO_2 , modificando significativamente o perfil TPR. O bário, por outro lado, se associa mais facilmente com estes contaminantes e promove a redução do óxido de cério, liberando os sítios ativos superficiais. Nos catalisadores à base de Pd suportado em óxido de cério, observou-se que estes contaminantes são mais facilmente eliminados, durante a etapa de pré-tratamento ou a baixas temperaturas durante a TPR. A redução do suporte é facilitada pelo metal nobre, sendo que sua importância depende da presença ou não de sódio no suporte e da ordem de impregnação deste em relação ao metal.

Ficou caracterizada a estocagem de hidrogênio no CeO_2 durante a TPR, tanto para o óxido puro quanto para os catalisadores Pd-CeO_2 , provavelmente associada à formação de hidretos de cério superficiais.

A atividade catalítica destes sólidos é fortemente dependente da área superficial do suporte e dos aditivos presentes. Na oxidação desidrogenante do etano, o CeO_2 favorece a oxidação total a CO_2 . A presença de sódio diminui a atividade mas aumenta significativamente a seletividade a eteno, provavelmente pela criação de espécies superficiais tipo peróxido, identificadas por ESCA (espectroscopia eletrônica para análise química).

Na reação de transformação do etanol sob atmosfera inerte, predominam as propriedades ácidas da superfície do CeO_2 , ocorrendo, essencialmente, a desidratação do álcool. Em atmosfera oxidante, observa-se um aumento significativo da atividade, mas a distribuição de produtos modifica-se por completo, prevalecendo a formação de acetaldeído e CO_2 . Em catalisadores contendo paládio, os padrões de atividade e seletividade são ditados pelo metal nobre. Na reação de transformação do etanol em atmosfera inerte, obteve-se acetaldeído, CH_4 e CO, os dois últimos, provavelmente, produtos de decomposição do acetaldeído. Para os testes realizados em atmosfera oxidante, houve um aumento de atividade, formando-se acetaldeído e CO_2 . Nestas reações, a adição de sódio, de uma maneira geral, acarreta uma diminuição da atividade catalítica sem afetar significativamente a seletividade.

Na reação de oxidação total do metano o catalisador Pd-C850 mostrou-se mais ativo que os catalisadores tradicionais. O sódio, quando presente, acarreta uma acentuada diminuição da atividade catalítica.

Os catalisadores preparados com o suporte de baixa área (C850) foram mais ativos que os preparados com o suporte de alta área (C400) quando as atividades são calculadas por unidade de área superficial das amostras. Este efeito foi relacionado a um menor teor de contaminantes na superfície do sólido C850, liberando os sítios ativos. Por outro lado, a amostra C850-Pd apresenta uma menor atividade quando comparada com a amostra de alta área, C400-Pd. É provável que isso reflita uma alteração na dispersão do paládio quando há modificação da área do suporte, porém, como as moléculas sonda também interagem com o suporte, não foi possível a determinação experimental da dispersão da fase metálica pelas técnicas convencionais.

Abstract

The objective of this work was to study the physico-chemical and catalytic properties of CeO_2 and Pd-CeO_2 systems. Cerium oxides of high (C400) and low (C850) surface area and cerium oxides doped with sodium and barium compounds were used in this study. It was also analysed the influence of residual contaminants such as carbonates and nitrates on the properties of CeO_2 e Pd-CeO_2 systems. The the redox properties of these solids were extensively studied by conventional temperature programmed reduction (TPR), TPR coupled with mass spectroscopy (TPR-MS) and TPR associated with TG/DTA analysis. Furthermore, temperature programmed oxidation (TPO) and magnetic measurements of reduced samples were used for better evaluation of the reduction degrees of the catalysts. The catalytic activity of these systems was evaluated in alkane oxidation reactions and ethanol conversion (inert and oxidant atmosphere).

The presence of contaminants on the catalyst surface introduces important changes in TPR profiles. These contaminants are essentially carbonates (adsorbed from air) and nitrates (introduced during the impregnation of alkaline elements and palladium) which remain on the catalysts even after calcination up to 450 °C. Nitrates are reduced at approximately the same temperature as the cerium oxide surface so that the hydrogen consumption takes in account both effects. In this case, the presence of sodium helps to stabilize these contaminants. The results of mass spectrometry analysis show that carbonate species are eliminated as CO at temperatures around 800 °C under hydrogen atmosphere. Barium can easily associate with these contaminants, "cleaning" the surface of cerium oxide and favoring its reduction. In Pd-CeO_2 catalysts, these contaminants are less stable and they are removed during pre-treatment steps or at low temperature during the TPR. The support is easially reduced in the presence of palladium. However, the magnitude of this effect depends on the presence of sodium and the impregnation sequence of the metal and the additive.

The accumulation of hydrogen on CeO_2 and Pd-CeO_2 catalysts during TPR was well characterized by TPR-MS experiments. This effect was attributed to formation of hydride species on the surface of cerium oxide.

Catalytic properties of CeO_2 and Pd-CeO_2 are highly influenced by the surface area of the support and the presence of additives. For the dehydrogenative oxidation of ethane, pure cerium oxide displays a higher selectivity for total oxidation to CO_2 . By introducing sodium, the activity decreases but the selectivity towards ethene is highly improved, probably due to the formation of peroxide species on the surface, as indicated by ESCA analysis (Electronic Spectroscopy for Chemical Analysis).

During the reaction of ethanol in an inert atmosphere, mainly dehydration product (ethene) is observed indicating that acidic properties are prevailing. In an oxidative atmosphere, a marked increase in the activity is observed for all catalysts, but the product distribution is completely modified and acetaldehyde and CO_2 are obtained. The catalytic behaviour of Pd supported on ceria catalysts is determined by the noble metal. Acetaldehyde is the main product obtained during ethanol reaction on inert atmosphere; CH_4 and CO were also observed, probably formed by decomposition of the aldehyde. When oxygen was introduced in the feed, an increase on the activity and formation of acetaldehyde and CO_2 were observed, in the same way as for palladium free catalysts. In general, the presence of sodium on these catalysts brings a decrease in the catalytic activity without significant changes on the selectivity of the reactions.

The Pd-C850 catalyst was studied in total oxidation of methane and it displayed higher activity than conventional catalysts (Pd supported on alumina or silica). The introduction of sodium in this system had a dramatic effect, inhibiting the catalytic activity.

The catalysts prepared with the low surface area support, C850, were more active than those prepared with high surface area suport, C400, when activities are calculated by unit surface area. This effect should be related to a lower level of contaminants on the surface of C850, as a consequence of the higher temperature of calcination of this sample, allowing a higher accessibility of the active sites.

A Jesus, Maria, São José e Santo Antonio
Pelas inúmeras graças recebidas ...

Ao meu esposo José Luiz Fotin
Aos meus filhos, José Luiz, Maria Clara
e Marianne
Aos meus pais, Celeste e Déa,
com todo o meu amor...

Agradecimentos

Este trabalho de tese resultou de uma colaboração envolvendo a Faculdade de Engenharia Química da UNICAMP, o Centro de Tecnologia Mineral (CETEM), unidade de pesquisa do CNPq e o Institut de Recherches sur la Catalyse (IRC), instituto de pesquisa do CNRS (Lyon - França).

Agradeço aos senhores Prof. Dr. Roberto Cerine Villas Bôas, Dr. Juliano Peres Barbosa e Dr. Ronaldo Luiz Correa dos Santos, respectivamente Diretor, vice-Diretor e Chefe do Departamento de Metalurgia Extrativa do CETEM que, desde o início, me incentivaram e deram apoio técnico e financeiro para o desenvolvimento deste trabalho, além do constante interesse e apoio que deles recebi até a finalização do mesmo.

Agradeço à Mme. D. Olivier, ex-diretora do IRC, pela amabilidade com que me recebeu nesse instituto, onde pude ter acesso a maior parte da infra-estrutura necessária ao desenvolvimento deste trabalho.

Agradeço aos meus orientadores, Prof. Dr. Antonio José Gomez Cobo (FEQ/UNICAMP) e Dr. Roger Fréty (IRC/CNRS), pelas discussões, pelo apoio, incentivo e disponibilidade que sempre me creditaram.

Os meus sinceros agradecimentos ao Dr. Vincent Perrichon (IRC/CNRS), que, devido a normas internas, não pode ser incluído formalmente como co-orientador deste trabalho. Gostaria de registrar que eu e os orientadores desta tese reconhecemos sua importante colaboração na co-orientação deste trabalho.

Ao Dr. José Luiz Zotin, que acompanhou este trabalho desde seu início, os meus sinceros agradecimentos, pelas críticas e sugestões sempre pertinentes, pelo incentivo e pelo constante interesse, que muito auxiliaram o seu desenvolvimento.

Agradeço aos senhores Dr. M. Primet e Dr. G.A. Martin, que me aceitaram em seus grupos de pesquisa, respectivamente, "Dépollution et Combustion" e "Valorization du Gaz Natural" dando-me condições de desenvolver parte desta tese em seus laboratórios no IRC/CNRS.

À Dra. Louise Tournayan (IRC/CNRS) que, com competência, acompanhou meu trabalho sempre com sugestões interessantes, estando ao mesmo tempo disponível para esclarecer minhas dúvidas, o meu sincero reconhecimento.

À Dra. Elizabeth Jordão (FEQ/UNICAMP), Dr. João Batista Baumgartner (DEQ/UFSCar), Dr. Luiz Gonzaga Santos Sobral (CETEM/CNPq) e Dr. Paulo Gustavo Pries de Oliveira (INT) que se dispuseram a avaliar este trabalho como membros da banca examinadora, os meus agradecimentos.

Meus sinceros agradecimentos ao Dr. Jean Varloud (IRC/CNRS), pela amizade e pelo acompanhamento da análise de TPR em TG/DTA e a todo o pessoal dos diferentes serviços técnicos do IRC, pela competência e interesse dedicados, em particular, ao Sr. J. Billy do Serviço de Infravermelho, à Michelle Brun do Serviço E.S.C.A., à Annie Chambost pelas análises químicas e aos Srs Valentin Ducarme e Bernard Pommier, pelo apoio técnico durante os ensaios catalíticos.

Meus sinceros agradecimentos a todo o corpo técnico do CETEM, que permitiu a continuidade de meu trabalho nessa instituição, especialmente ao Reiner Neumann e ao Luiz Carlos Bertolino pelas análises de difração de raios X, ao Carlos Eduardo da Silva Côrtes, Carlos Scheidegger e Luciana de Oliveira Rodrigues pelas análises de infravermelho, ao Ary Caldas Pinheiro, Roosevelt Almeida Ribeiro, Sérgio Alexandre Falcão Machado, Sérgio Borges de Melo e Antonio de Lima Miranda pelo assessoramento técnico, à Sueli de Souza Mattos da Silveira pela confecção dos desenhos, à Dayse Lúcia Moraes Lima pelo auxílio na editoração e à Fátima da Silva C. Engel, secretária do DME.

Ao Químico de Petróleo Mauri C. Baldini (CENPES/Petrobrás), meus agradecimentos pelo auxílio na interpretação dos resultados de ESCA.

Aos meus amigos do CETEM que sempre estiveram ao meu lado, mesmo quando distantes...os meus agradecimentos mais sinceros.

A todos os contemporâneos brasileiros do IRC, a Lydie Badolo e Mrs. e Mme. Diaz agradeço a amizade e a feliz estada na França que vocês proporcionaram a mim e a minha família.

Ao Prof. Dr. José Teixeira Freire (DEQ/UFSCar) os meus sinceros agradecimentos por, desde cedo, ter me ensinado que a pesquisa exige dedicação, paciência e fé.

"Nada te perturbes, nada te amedrontes,
Tudo passa, Deus não muda,
A paciência tudo alcança.
Quem tem a Deus nada lhe falta.
Somente Deus basta."

Santa Teresa D'Avila

"Tem confiança no Senhor de todo o teu coração,
e não te estribes na tua prudência,
pensa n'Ele em todos os teus caminhos
e Ele mesmo dirigirá os teus passos"
(Prov. 3, 5-6)

Sumário

INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO I - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	
1 - CATALISADORES AUTOMOTIVOS	4
1.1- <i>A Frota Mundial [1]</i>	4
1.2- <i>A Importância Ecológica [2-5]</i>	4
1.3- <i>Características dos Catalisadores Automotivos</i>	7
2 - PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DO ÓXIDO DE CÉRIO	10
2.1 - <i>Propriedades Estruturais e Texturais</i>	10
2.2 - <i>Propriedades Oxirredutoras</i>	16
2.3 - <i>Interação do Óxido de Cério com o Monóxido e o Dióxido de Carbono</i>	21
2.4 - <i>Propriedades Ácido-básicas do Óxido de Cério</i>	23
2.5 - <i>Propriedades Catalíticas</i>	26
3 - O ÓXIDO DE CÉRIO COMO SUPORTE	32
3.1 - <i>Interação de Metais Nobres com o Óxido de Cério</i>	33
3.2 - <i>Determinação da Dispersão da Fase Metálica em Sistemas MN-CeO₂</i>	39
3.3 - <i>Desempenho Catalítico na Oxidação Total do Metano</i>	41
4 - CONCLUSÕES	45
5 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	46
CAPÍTULO 2 - MATERIAL E MÉTODOS	
1 - PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES	51
2 - CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES	53
2.1 - <i>Análise Química Elementar</i>	53
2.2 - <i>Determinação das Áreas Superficiais Específicas BET</i>	53
2.3 - <i>Difração de Raios X</i>	53
2.3 - <i>Redução e Oxidação à Temperatura Programada (TPR e TPO)</i>	54
2.4 - <i>Espectroscopia de Infravermelho</i>	58
2.5 - <i>Espectroscopia Eletrônica para Análise Química (ESCA)</i>	59
3 - AVALIAÇÃO CATALÍTICA	59
3.1 - <i>Oxidação Desidrogenante do Etano</i>	59
3.2 - <i>Transformação do Etanol</i>	60
3.3 - <i>Oxidação Total do Metano</i>	62
4 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	63

CAPÍTULO 3 - CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO CATALÍTICA DOS SÓLIDOS À BASE DE ÓXIDO DE CÉRIO

1 - CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES À BASE DE ÓXIDO DE CÉRIO	65
1.1 - <i>Composição Química e Medidas Texturais</i>	65
1.2 - <i>Difração de Raios X</i>	67
1.3 - <i>TPR e TPO em Equipamento Tradicional</i>	71
1.4 - <i>Espectroscopia de Infravermelho</i>	82
1.5 - <i>TPR por Termogravimetria e Análise por Espectrometria de Massas</i>	85
1.6 - <i>TPR em Equipamento Tradicional acoplado a um Espectrômetro de Massas</i>	87
1.7 - <i>Estudo da Redução em Balança Magnética</i>	95
1.8 - <i>Resultados de ESCA</i>	96
1.9 - <i>Espectroscopia de Infravermelho "In-Situ"</i>	100
1.10 - <i>Discussão</i>	110
2 - TESTES CATALÍTICOS	114
2.1 - <i>Oxidação Desidrogenante do Etano</i>	114
2.2 - <i>Transformação do Etanol</i>	116
2.3 - <i>Discussão</i>	120
3 - CONCLUSÕES	125
4 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	127

CAPÍTULO 4 - CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO CATALÍTICA DOS SÓLIDOS À BASE DE Pd SUPORTADO EM ÓXIDO DE CÉRIO

1 - CARACTERIZAÇÃO DE CATALISADORES DE PALÁDIO SUPORTADOS EM CeO₂	131
1.1 <i>Medidas Texturais e Análise Química</i>	131
1.2 - <i>Difração de Raios X</i>	132
1.3 - <i>Espectroscopia de Infravermelho</i>	133
1.4 - <i>Resultados de TPR em Equipamento Tradicional</i>	134
1.5 - <i>TPR em Equipamento Tradicional acoplado a um Espectrômetro de Massa</i>	140
1.6 - <i>Discussão</i>	145
2 - TESTES CATALÍTICOS	150
2.1 - <i>Oxidação Total do Metano</i>	150
2.2 - <i>Transformação do etanol</i>	152
2.3 - <i>Oxidação do Etanol</i>	154
2.4 - <i>Discussão</i>	156
3 - CONCLUSÕES	160
4 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	170

CAPÍTULO 5 - CONCLUSÕES FINAIS 167

ANEXO I - DETERMINAÇÃO DO GRAU DE REDUÇÃO DO ÓXIDO DE CÉRIO COM BALANÇA MAGNÉTICA

Introdução

INTRODUÇÃO

As emissões de poluentes, resultantes da combustão da gasolina ou de combustíveis alternativos em veículos, são limitadas por legislações rígidas, cujo cumprimento, na maioria dos casos, inclui a utilização de catalisadores automotivos. A preocupação com o nível de poluentes atmosféricos tem aumentado, bem como o número de países que apresentam programas de controle de poluição, o que explica a importância econômica desses catalisadores. Muitos estudos buscam uma otimização em termos da sua eficiência e tempo de vida, principalmente visando um conhecimento mais profundo de seus constituintes.

Os catalisadores automotivos, em geral, apresentam uma fase ativa dispersa sobre um suporte, cuja área específica é elevada graças ao recobrimento à base de alumina modificada (*wash coat*). Esse suporte apresenta um formato tipo colméia e pode ser metálico ou cerâmico. Neste último caso, trata-se de uma cerâmica chamada cordierita, ($2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$), obtida por tratamento térmico a altas temperaturas, de uma mistura de talco e caulim. A colméia metálica é feita de uma liga especial, enrolada e soldada através de técnicas específicas.

Os elementos ativos dos catalisadores automotivos são metais nobres como a platina, o ródio e o paládio, associados a diferentes promotores. O principal deles é o óxido de cério (CeO_2), cuja adição confere propriedades importantes, como maior estabilidade térmica do suporte, aumento da dispersão dos metais nobres e regulagem do teor de oxigênio do meio, auxiliando as reações de oxidação durante a fase rica em combustível [1].

Embora participe em proporções que atingem até 30% em peso do *wash coat*, o comportamento do óxido de cério em tais catalisadores ainda não é completamente conhecido. As interações entre o CeO_2 e os inúmeros constituintes do catalisador vêm constantemente sendo descobertas e reavaliadas pelos fabricantes e pesquisadores do assunto, que buscam catalisadores mais econômicos, resistentes e eficientes. Somente um conhecimento profundo do papel de cada constituinte e de suas interações pode originar resultados confiáveis, passíveis de induzir formulações que resultem em um produto otimizado.

Com essa ênfase, destaca-se o trabalho de Laachir [2] que realizou um estudo fundamental de CeO_2 puro, investigando o seu comportamento em meio oxidante e redutor (H_2 , CO , O_2 e CO_2). Vários trabalhos estudaram as interações CeO_2 - Al_2O_3 [1,3], Pt-CeO_2 [4], Pd-CeO_2 [5], Rh-CeO_2 [6], Pt-CeO_2 - Al_2O_3 [7], entre outros, num esforço de compreender os fenômenos envolvidos e esclarecer o mecanismo de interação entre os diferentes componentes.

Este trabalho se insere nesse contexto, tendo dois objetivos principais. O primeiro é estudar o comportamento do CeO_2 dopado com alcalinos e alcalino-terrosos, analisando-se as modificações ocasionadas em suas propriedades estruturais, físico-químicas e catalíticas. O segundo é estudar o comportamento do CeO_2 como suporte para o paládio, analisando-se também a contribuição dos aditivos. Em ambos os casos buscou-se enfatizar a influência de íons nitratos residuais nas propriedades desses catalisadores.

Para tanto, foram utilizadas técnicas de caracterização como redução a temperatura programada (TPR), magnetismo, espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), espectroscopia eletrônica para análise química (ESCA), difração de raios X (DRX), método BET e espectrometria de absorção atômica. Além disso, as seguintes reações catalíticas completaram as caracterizações: oxidação desidrogenante do etano, oxidação total do metano e um estudo sobre a transformação e a oxidação do etanol. Neste último caso, além de se obter informações a respeito das propriedades ácido-básicas da superfície, foi possível extrair informações sobre o comportamento do CeO_2 na combustão de um importante combustível alternativo para o país.

Referências Bibliográficas

1. Yao, H.C. e Yao, Y.F.Y., *J. Catal.*, 86, 254-265 (1984).
2. Laachir, A. - "Etude des Propriétés Redox et Catalytiques de la Céline - Influence du Rhodium" - Tese de Doutorado - Univ. Claude Bernard - Lyon I, França (1991).
3. Shyu, J.Z.; Weber, W.H. e Gandhi, H.S., *J. Phys. Chem.*, 92, 4964 (1988).
4. Diwell, A.F.; Rajaram, R.R.; Shaw, H.A. e Truex, T.J., *Catalysis and Automotive Pollution Control II*, Ed. A. Crucq, Elsevier Science Publishers, Amsterdam, 139 (1991).
5. Le Normand, F.; Barrault, J.; Breault, R.; Hilaire, L. e Kiennemann, A., *J. Phys.Chem.*, 95, 257-269 (1991).
6. Harrison, B.; Diwell, A.F. e Hallett, C., *Platinum Metals Rev.*, 32, 2, 73-83 (1988).
7. Silver, R.G.; Summers, J.C. e Williamson, W.B., *Catalysis and Automotive Pollution Control II*, Ed. A. Crucq, Elsevier Science Publishers, Amsterdam, 167 (1991).

Capítulo 1:

Revisão Bibliográfica

1- CATALISADORES AUTOMOTIVOS

1.1- A Frota Mundial [1]

No mundo todo, o uso de veículos automotivos aumentou significativamente nos últimos anos. Em 1950 eram 53 milhões de veículos e, quatro décadas mais tarde, a frota mundial atingiu 430 milhões, com uma taxa média de aumento anual de 9,5 milhões nesse período.

Nas últimas duas décadas, houve um progresso substancial na redução de emissões veiculares. Programas de controle de poluição incluindo catalisadores automotivos, uso concomitante de injeção eletrônica e combustíveis produzidos com tecnologias mais avançadas (produtos mais puros e menos poluentes), resultaram em uma redução importante dessas emissões. A nível mundial, estima-se que esses esforços levaram a uma redução das emissões de monóxido de carbono, hidrocarbonetos não convertidos e óxidos de nitrogênio de 90, 63 e 51%, respectivamente. Em áreas urbanas essas reduções foram menores, e como há um aumento contínuo do número de veículos, serão necessárias, portanto, medidas adicionais para se garantir, futuramente, uma qualidade de ar satisfatória.

1.2- A Importância Ecológica [2-5]

Os motores a combustão interna geram poluentes gasosos, particulados e alguns contaminantes metálicos, causando problemas não apenas nos arredores das vias de circulação, mas também nos ecossistemas terrestre e aquático. Os gases eliminados pelos escapamentos de veículos automotivos são uma mistura complexa de diversos tipos de compostos, que podem ser classificados em três categorias principais, apresentadas na tabela-1.1.

Tabela-1.1: Constituintes dos gases de escapamentos de veículos

Classificação dos Compostos	Gases presentes	Teores (% vol)
compostos oxidantes	• oxigênio (O ₂)	0,2-2%
	• monóxido de nitrogênio (NO)	0,01-0,4%
compostos redutores	• monóxido de carbono (CO)	0,1-6%
	• hidrogênio (H ₂)	0,5-2%
	• hidrocarbonetos não convertidos	0,5-1% (C ₁)
outros compostos	• nitrogênio (N ₂)	70-75%
	• vapor d'água (H ₂ O)	10-12%
	• dióxido de carbono (CO ₂)	10-13,5%
	• dióxido de enxofre (SO ₂)	15-61 ppm

Os principais poluentes emitidos pelos veículos movidos a gasolina são: monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO₂), óxidos de nitrogênio (NO_x), hidrocarbonetos não convertidos (HC)_n, dióxido de enxofre, além de partículas e fuligem.

O monóxido de carbono, um dos produtos mais comuns da queima do combustível (após o CO₂ e a água), representa o principal poluente proveniente das emissões de veículos, e sua formação se deve à combustão incompleta da gasolina (a maior parte do CO da atmosfera resulta da combustão incompleta de materiais carboníferos). O monóxido de carbono é um gás incolor e inodoro, sendo relativamente estável na atmosfera, pois sua conversão a CO₂, em tais condições, ocorre a uma velocidade muito baixa. Devido a sua forte afinidade pela hemoglobina do sangue, inibindo a transferência do oxigênio para o organismo, apresenta riscos para a saúde de seres humanos e de animais, principalmente quando é emitido em lugares fechados ou de pouca ventilação, como dentro de veículos, em túneis ou estacionamentos subterrâneos, onde pode atingir níveis tóxicos.

Os óxidos de nitrogênio são produzidos durante a combustão da gasolina a alta temperatura. A combustão consome o nitrogênio atmosférico para produzir primeiro o monóxido de nitrogênio (NO), que, por sua vez, pode ser convertido a dióxido de nitrogênio (NO₂). À luz do dia, especialmente na presença de materiais orgânicos (hidrocarbonetos), essa conversão é fortemente acelerada e pode originar poluentes secundários, como o ozônio (O₃) e o nitrato de peroxiacetil (PAN), os quais, mesmo em baixas concentrações (alguns ppm), ocasionam danos à saúde.

Um grande número de hidrocarbonetos são também emitidos pelos veículos, como resultado de uma simples evaporação antes da combustão, ou de uma combustão incompleta. Os efeitos nocivos desses constituintes dependem da composição em hidrocarbonetos dos efluentes gasosos, e são difíceis de se estimar. A tabela-1.2 fornece um exemplo da composição dos hidrocarbonetos emitidos num teste de um motor tipo Otto [3]. Várias pesquisas têm revelado o caráter carcinógeno e mutagênico desses compostos em bactérias, em células de cultura, ou ainda em animais. Os principais produtos tóxicos são o benzeno, seus homólogos, e os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos.

Outro problema de poluição atmosférica diz respeito à emissão de SO₂ e NO_x durante a queima de compostos orgânicos, ocasionando a acidificação do meio ambiente. O mecanismo primário da acidificação é razoavelmente simples: o dióxido de enxofre e os óxidos de nitrogênio reagem com a água da chuva para formar, respectivamente, ácido sulfúrico e nítrico (acidificação úmida). Esses dois compostos também podem existir na forma gasosa, depositando-se diretamente sem a presença de água (acidificação seca). Muitos estudos foram realizados para se determinar a composição relativa dos óxidos de nitrogênio e de enxofre na poluição ácida. As conclusões diferem de país para país, onde as medidas foram efetuadas: 30% de ácido nítrico e 70% de ácido sulfúrico para a Suécia e o norte dos Estados Unidos, 50% de cada para o Japão. Uma das conclusões desses estudos responsabiliza os efeitos combinados desses compostos no declínio das florestas.

Tabela-1.2: Emissões orgânicas durante um teste do motor Otto a gasolina [3].

Composto	Total das emissões orgânicas (%massa)	Composto	Total das emissões orgânicas (%massa)
Metano	7,0	2-Metilpentano	1,1
Etino	10,9	3-Metilpentano	0,8
Eteno	15,7	n-Hexano	1,0
Etano	1,6	Benzeno	12,7
Propeno	0,2	2-Metilhexano	0,7
Propano	1,1	3-Etilpentano	0,6
Acetaldeído	0,7	n-Heptano	0,4
Butano	1,8	Tolueno	18,9
n-Buteno	0,7	1,1-Dimetilhexano	0,3
Acetonitrila	1,3	Etilbenzeno	2,1
Acetona	0,9	m-p-Xileno	6,7
Isopentano	5,2	o-Xileno	1,8
n-Pentano	1,4	Trimetilbenzeno	4,0

No caso do Brasil, outros poluentes devem ser considerados devido ao emprego do etanol em substituição à gasolina, ou ainda como aditivo da mesma. Este também é o caso dos países que utilizam o metanol. Segundo Tanner et al. [6] e Miguel et al. [7], a utilização de um álcool como combustível aumenta as emissões de aldeídos, cetonas e de outros compostos carbonilados, que podem interferir em processos fotoquímicos, levando à formação de compostos como o ácido nítrico, o PAN e outros gases nocivos.

Diante deste quadro preocupante, e considerando-se que o número de veículos no mundo têm crescido muito mais rapidamente que a população, a união de governos e sociedades limitou o nível de poluentes emitidos pelos veículos automotivos. A redução de emissões de poluentes através de conversores catalíticos já é rotineiramente aplicada nos EUA, Alemanha, Áustria, Canadá, Austrália, Japão, Holanda, Suécia, Suíça, França e Coreia do Sul. O Brasil, México, Taiwan e a maioria dos países europeus estão se unindo a estes, uma vez que já apresentam programas definidos nesse sentido.

No Brasil, em particular, o PROCONVE (Programa de Controle de Poluição do Ar por Veículos Automotivos) foi criado pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente para regulamentar os níveis de emissão de poluentes por veículos, e o prazo em que essa regulamentação entrará em vigor. A partir de 1992, todo carro novo (zero-quilômetro) atende a padrões de emissões, os quais são plenamente atingidos com boa margem de segurança através do uso de catalisador. A tabela-1.3 apresenta a programação de limites de emissões de poluentes no Brasil e em outros países.

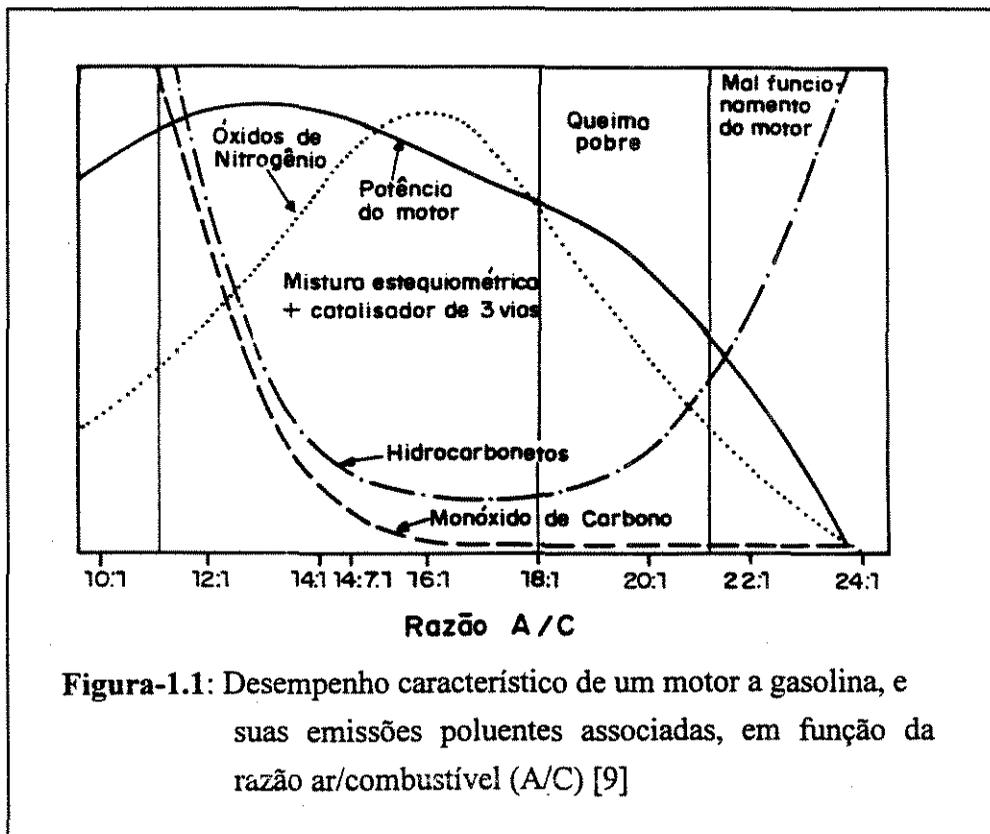
Tabela-1.3: Limites de emissões de poluentes em alguns países [8].

Países	CO (g/km)	HC (g/km)	NO _x (g/km)
USA (a partir de 1979)	9,3	0,9	1,2
USA (a partir de 1982)	2,0	0,25	0,6
Suíça (p/ veículos de 1982 a 1986)	24,2	2,1	1,9
Austrália (a partir de 1981)	18,6	1,75	1,7
Japão (a partir de 1981)	2,7	0,39	0,48
Brasil (a partir de 1988) ^a	24	2,1	2,0
Brasil (a partir de 1992) ^a	12,0	1,2	1,4
Brasil (a partir de 1997) ^a	2,0	0,3	0,6

a - para veículos a álcool ou a gasolina

1.3- Características dos Catalisadores Automotivos

As emissões de um motor são influenciadas por muitos fatores, mas principalmente pela razão ar/combustível (A/C) (Figura-1.1) [9].



Em baixas razões A/C, quando o combustível está em excesso, a combustão é baixa e as emissões de hidrocarbonetos e CO são altas. No ponto estequiométrico, ou seja, quando se tem a quantidade exata de oxigênio do ar para queimar o combustível ($A/C = 14,7:1$), as emissões de CO e hidrocarbonetos não convertidos diminuem, mas as emissões de NO_x aumentam consideravelmente. O pico de potência de energia ocorre justamente quando se tem excesso de combustível ("fase rica"); entretanto, para um motor convencional, o pico de economia é alcançado na "fase pobre" (razão A/C > 18:1). Na prática, a maioria dos motores convencionais tendem a ser regulados para operar na região estequiométrica, de forma a se alcançar o melhor compromisso entre a economia e a potência.

Contudo, é possível reduzir as emissões do motor regulando-o para operar na fase pobre (entre 18:1 a 21:1), obtendo-se com isso baixas emissões de NO_x e CO, além de uma potência do motor moderada e uma boa economia de combustível. De qualquer modo, todos esses ganhos aparentes provocam um aumento nas emissões de hidrocarbonetos, que podem exceder os níveis padrões. Em suma, para se alcançar máxima economia de combustível, potência máxima do motor e emissões mínimas, outros meios alternativos devem ser utilizados. No que se refere ao motor, novos projetos de pistão, meios sofisticados de monitoração e controle da mistura ar/combustível, avanços no sistema de injeção eletrônica, etc., vem sendo

desenvolvidos. Em paralelo, a tecnologia catalítica vem aperfeiçoando os catalisadores automotivos.

Dois tipos principais de catalisadores foram até agora desenvolvidos: os de oxidação, que convertem os hidrocarbonetos não queimados e o monóxido de carbono a CO_2 e água, e, mais recentemente, os "catalisadores de três vias" (*three way catalyst*) que, além disso, convertem os óxidos de nitrogênio a N_2 [10,11]. Estes catalisadores podem proporcionar uma conversão dos poluentes superior a 90% e, se combinados com um sistema adequado de controle do regime de combustão do motor, a conversão pode ainda ser maior [9,12].

Os catalisadores de oxidação e o de "três vias" diferem na sua formulação. O primeiro contém, normalmente, paládio ou platina + paládio, enquanto o último é constituído por uma mistura de dois ou três dos metais nobres Pt, Pd e Rh. Desde a introdução dos catalisadores automotivos em 1970, observaram-se progressos significativos, resultando em uma melhor atividade, durabilidade e tempo de resposta dos mesmos nas condições de oscilação da composição dos gases oriundos do escapamento (ciclos pobre e rico em hidrocarbonetos).

Os principais componentes dos catalisadores de três vias são o suporte, os metais preciosos e os promotores, os quais são descritos a seguir (11,13).

1.3.1- Suporte

As cerâmicas multicelulares monolíticas, como a cordierita ($2 \text{MgO} \cdot 2 \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{SiO}_2$), são as mais utilizadas como suportes de catalisadores automotivos, pois seu formato tipo colméia garante uma pequena perda de carga no sistema de escapamento. Este é o tipo de suporte utilizado em catalisadores automotivos no Brasil [14].

1.3.2- Metais Preciosos

Os metais preciosos básicos usados nesses catalisadores são a platina (Pt), o paládio (Pd) e o ródio (Rh). A associação de dois desses metais é muito empregada, pois pode propiciar um efeito de sinergia na atividade global do catalisador. Assim, normalmente são utilizadas misturas Pt/Rh, Pd/Rh ou Pt/Pd/Rh. No Brasil, os catalisadores para veículos a gasolina utilizam, atualmente, a combinação Pd/Rh. Para os carros a álcool utiliza-se paládio associado ao molibdênio [14]. A partir de 1997, quando a legislação brasileira reduzir os limites aceitáveis de poluentes, provavelmente será introduzida a platina.

1.3.3- "Wash-coat", promotores e a utilização do óxido de cério [15-20]

De forma a aumentar a área específica do suporte, normalmente é feito um revestimento a base de γ -alumina que colabora com uma maior dispersão dos metais nobres. Além da alumina, o "wash-coat" é constituído por aditivos como, promotores e estabilizadores.

Para uma melhor eficiência dos conversores catalíticos, a composição do gás de exaustão deve ser mantida dentro de limites relativamente estreitos. Um componente de estocagem de oxigênio (OSC) é frequentemente adicionado ao "catalisador de três vias", de forma a compensar as variações da razão ar/combustível junto ao catalisador. Um dos primeiros

componentes OSC utilizado foi o níquel, mas atualmente o óxido de cério é o preferido. A adsorção de O_2 em um catalisador contendo Ni é elevada, mas uma exposição térmica que exceda $700^\circ C$ destrói essa propriedade. O óxido de cério, por si só, não apresenta boa adsorção de O_2 , mas na presença de metais nobres, sua capacidade de estocagem de oxigênio aumenta significativamente. Admite-se que o excesso de O_2 , em relação a estequiometria, vem da superfície do CeO_2 através da ativação do O_2 por esses metais. A Figura-1.2 apresenta o efeito da adição do óxido de cério a um catalisador à base de Pt. Uma melhora substancial nas conversões de CO, HC e NO_x é observada [11].

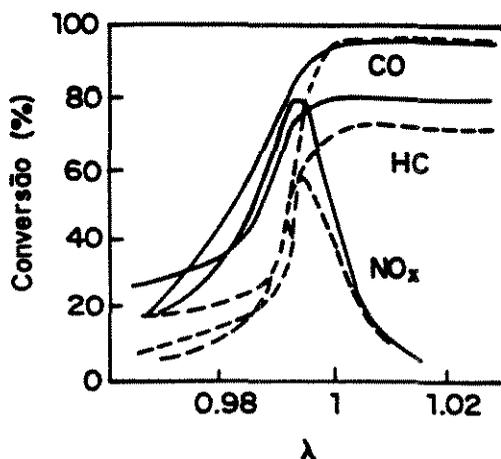


Figura-1.2: Efeito da adição de CeO_2 a catalisadores de platina

Pt: 1 g/l cat. novo, $400^\circ C$, $SV=122\ 000/h$

— Pt/ CeO_2

- - - - Pt

onde $\lambda > 1$: meio oxidante, $\lambda < 1$: meio redutor e

$\lambda = 1$: estequiometria

No entanto, quando a temperatura excede $850^\circ C$ observa-se uma rápida desativação térmica do catalisador, verificada pela redução na conversão dos poluentes. Um dos meios de minimizar tal desativação é através do uso de promotores, como o bário e o zircônio. A função de ambos é inibir a sinterização do CeO_2 , fator responsável pela desativação. A Figura-1.3 mostra uma comparação entre os desempenhos do catalisador padrão Pt/Rh/ CeO_2 e outro aditivado com Ba+Zr, após tratamento a $950^\circ C$. Observa-se um aumento de conversão entre 10 e 20% para o catalisador contendo Ba e Zr, demonstrando a importância da adição destes promotores.

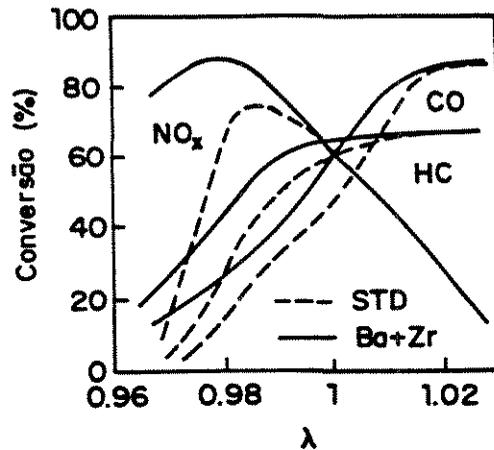


Figura-1.3: Comparação do desempenho de catalisadores de três vias à base de Pt/Rh/CeO₂ (STD) (----) e Pt/Rh/CeO₂/Ba+Zr (Ba+Sr) (—) Pt/Rh=5:1 1,4 g/l 400°C SV=133 000/h onde $\lambda > 1$: meio oxidante, $\lambda < 1$: meio redutor e $\lambda = 1$: estequiometria

2 - PROPRIEDADES DO ÓXIDO DE CÉRIO

2.1- Propriedades Estruturais e Texturais

2.1.1- Estrutura

O óxido de cério, CeO₂, possui uma estrutura cúbica de face centrada do tipo fluorita, ou seja, pode-se descrevê-lo como uma série de cubos constituídos por átomos de oxigênio unidos pelas arestas, cada um possuindo, em seu centro, um átomo de cério em coordenação octaédrica [21,22,23] (Figura-1.4a). O cério pode também formar o óxido Ce₂O₃, podendo apresentar duas estruturas cristalinas diferentes, A (Figura-1.4b) ou C (Figura-1.4c). Na primeira (tipo A), o íon cério tem, incomumente, coordenação 7, com seis átomos de oxigênio formando um grupamento octaédrico ao redor do metal, e um outro oxigênio posicionado acima da face do octaedro, formando uma estrutura hexagonal. A estrutura tipo C é cúbica de corpo centrado, onde o cério apresenta coordenação 6.

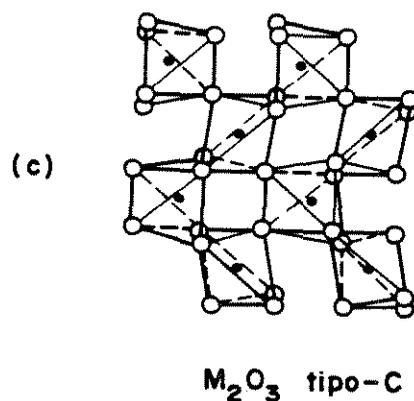
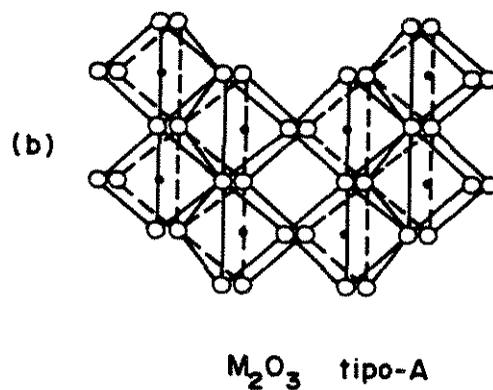
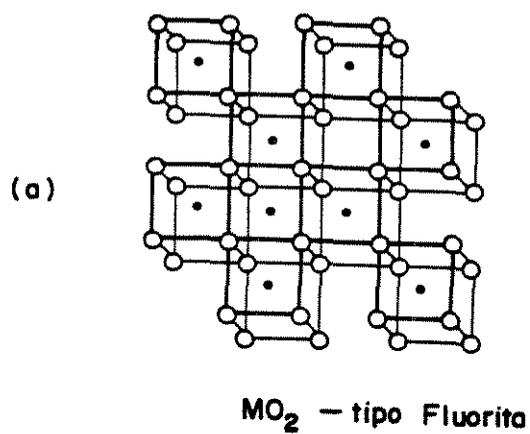


Figura-1.4: Representações de algumas estruturas do óxido de cério [23]

(a) CeO_2 cúbico (tipo fluorita)

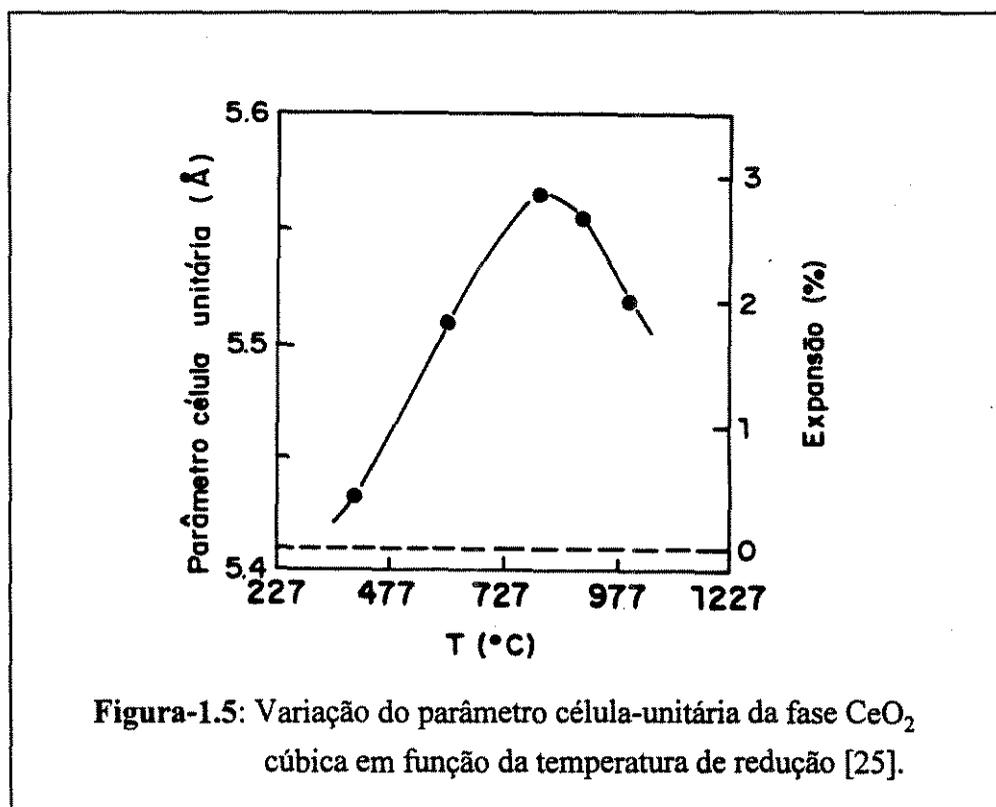
(b) Ce_2O_3 hexagonal

(c) Ce_2O_3 cúbico

Além desses dois tipos de óxidos, o cério pode também formar óxidos não estequiométricos. Os átomos de oxigênio apresentam grande mobilidade e podem ser facilmente extraídos, conduzindo a compostos não estequiométricos do tipo CeO_{2-x} , onde $0 < x < 0,5$, estáveis em atmosfera redutora [24]. Contudo, em presença de oxigênio, o óxido de cério retorna facilmente ao seu estado estável CeO_2 . Essa grande mobilidade do oxigênio, e a possibilidade de se atingir formas não estequiométricas, explicam a utilização do CeO_2 em catalisadores automotivos de pós combustão. Com relação à estrutura desses óxidos, segundo Topp [24], os que apresentam composição entre $CeO_{1,5}$ e $CeO_{1,53}$ têm estrutura do tipo A; enquanto que de $CeO_{1,53}$ a $CeO_{1,65}$, ambos os tipos A e C coexistem. Acima de $CeO_{1,8}$, a estrutura fluorítica e uma outra, tipo romboédrica, estão presentes. Entre $CeO_{1,65}$ e $CeO_{1,8}$, Bevan [in 24] sugeriu a existência de fases ordenadas, onde a estrutura romboédrica coexiste com a do tipo C.

Mais recentemente, Perrichon et al. [25] dedicaram-se ao estudo da redução do óxido de cério, através de medidas de susceptibilidade magnética, e à análise das diferentes fases formadas, por DRX. Segundo esses autores, para $CeO_{1,84}$ e $CeO_{1,70}$, obtidos pela redução do CeO_2 com H_2 a 400 e 600°C, respectivamente, foi constatado que a estrutura cúbica inicial do CeO_2 é mantida. Ocorre, porém, uma expansão da rede cristalina do óxido de cério de 0,4% para a amostra reduzida a 400°C, e de 1,8% para a amostra reduzida a 600°C. Essa expansão é atribuída à redução de Ce^{4+} para Ce^{3+} , já que o raio iônico do Ce^{3+} é maior que o do Ce^{4+} .

Por outro lado, alguns estudos [in 25] associaram essa expansão da matriz com a divisão de alguns picos nos espectros de difração de raios X, sugerindo uma simetria romboédrica. Perrichon et al. [25] não observaram essas divisões. A estrutura permaneceu imutável, e o tamanho da célula unitária variou com a temperatura de redução (Figura-1.5).



Observou-se, basicamente, uma suave expansão após redução a 400°C, que aumentou até atingir o máximo à 830°C, aproximadamente. Para temperaturas de redução mais elevadas essa expansão diminuiu, provavelmente porque os íons Ce^{3+} começam a deixar a fase CeO_2 expandida, para formar a fase Ce_2O_3 . Para temperaturas de redução de 1000°C, a concentração da fase CeO_2 expandida diminuiu, enquanto a de Ce_2O_3 aumentou, sendo identificadas duas fases: Ce_2O_3 hexagonal (tipo A) e Ce_2O_3 cúbico (tipo C).

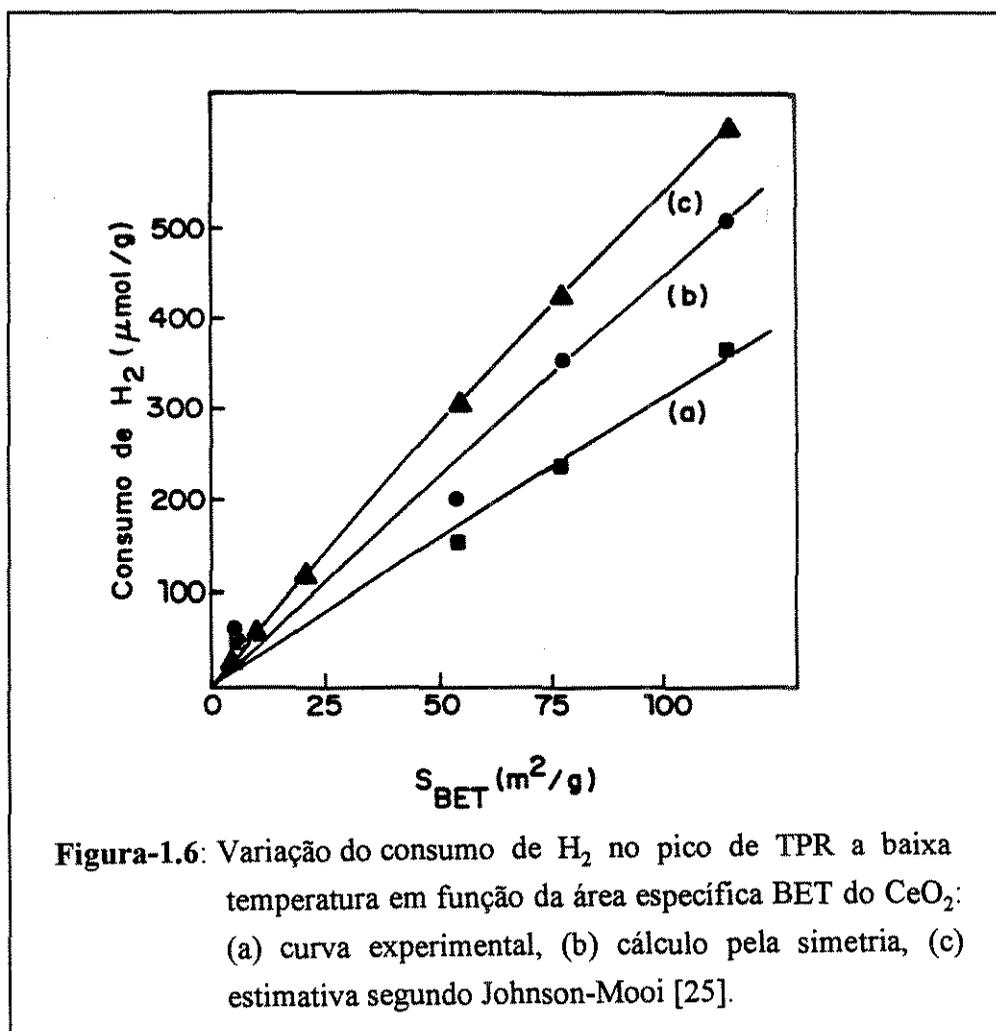
Com relação à oxidação desses compostos não estequiométricos, para temperaturas de redução de até 630°C, foi possível reoxidar completamente o óxido em presença de oxigênio, à temperatura ambiente. Para reduções a temperaturas mais elevadas, a fase hexagonal (Ce_2O_3) foi formada e sua presença diminuiu a reversibilidade do processo de reoxidação, uma vez que a mesma é estável ao ar.

2.1.2. Textura

A determinação da área específica do óxido de cério suportado é de grande valia em catálise, principalmente quando em presença de outros metais. Apesar de parcialmente microporosos, catalisadores de óxido de cério de alta área específica têm sua área obtida de maneira aceitável utilizando-se a técnica BET acoplada ao método "t" (item 2.2). A dificuldade está na determinação da área de CeO_2 suportado, principalmente quando em presença de outros elementos. Nesse caso ainda é possível obter-se a área específica (S_{BET}) total, porém depara-se com limitações físicas e químicas no cálculo das áreas do suporte e do metal, separadamente. A quimissorção de H_2 , CO ou O_2 permite computar a área do metal e, por diferença, obter-se a área do CeO_2 suportado, porém essas moléculas interagem quimicamente com o óxido de cério reduzido inviabilizando o método. Outras técnicas experimentais mais sofisticadas têm sido propostas, mas até hoje nenhuma mostrou-se satisfatória [26,27].

Segundo Johnson e Mooi (28), existe uma relação linear entre a área do óxido de cério não suportado e o consumo de H_2 necessário para reduzir a superfície do CeO_2 . Eles propõem uma correlação teórica expressa num gráfico de área específica em função do consumo de H_2 . Esse gráfico foi obtido usando-se dados geométricos, assumindo que a superfície do óxido de cério é constituída por íons oxigênio adjacentes (raio iônico de 0,14 nm), sendo o número de íons facilmente calculado para partículas cúbicas ou esféricas. Supondo que a redução das espécies superficiais de cério corresponda à eliminação de um quarto dos íons oxigênio superficiais (*capping oxide ions*), é possível obter a quantidade de H_2 necessária para reduzi-los. Isso resultou na obtenção da curva c da Figura-1.6 [25], onde se destaca o consumo de hidrogênio necessário para reduzir a superfície de um grama de CeO_2 , em função de sua área específica BET.

Nesse mesmo gráfico Perrichon et al. [25] inseriram dados experimentais, obtidos pela integração do primeiro pico de redução do perfil de TPR (pico associado à redução da superfície do CeO_2) para amostras de área específica variando entre 5 e 115 m^2/g . Observou-se que existe de fato uma relação linear conforme proposto por Johnson e Mooi, porém os resultados experimentais delinearão uma outra curva (curva a, Figura-1.6).



Perrichon et al. [25] sugeriram que a forma como se calculou o consumo de H₂ gasto no primeiro pico pode não estar correta. A dificuldade está na perturbação causada por um pico negativo, nítido no caso do CeO₂ de alta área específica. Assim, os autores propuseram utilizar outro procedimento de cálculo, de forma a manter a simetria do perfil e retirar a perturbação do pico negativo (curva b, Figura 1.6). Mesmo assim, não houve uma coincidência perfeita entre as curvas.

Portanto, embora seja possível estimar a área específica de CeO₂ suportado, através de dados geométricos [28] ou de resultados de TPR [25], facilmente obtidos em laboratórios de catálise, a aplicabilidade desses resultados ainda é discutível. O modelo geométrico proposto por Johnson e Mooi parece não ser totalmente representativo, como verificado por Perrichon et al., embora tenha sido confirmada a existência de uma relação linear entre o consumo de hidrogênio necessário para reduzir a superfície do CeO₂ e sua área específica. Um maior número de dados experimentais, obtidos com óxidos de cérios de diferentes texturas, resultantes de modos distintos de preparação, deve ser objeto de um estudo mais amplo para se avaliar e decidir com segurança sobre qual a correlação mais confiável.

Finalmente, é importante enfatizar que, apesar de complexas, essas características texturais e estruturais típicas do CeO₂ têm motivado suas grandes aplicações. Por exemplo, a textura do

CeO_2 é um parâmetro importante na atuação do óxido de cério em catalisadores automotivos [25,29]. Segundo Nunan et al. [29], uma redução no tamanho do cristalito do CeO_2 aumenta a interação Pt/Ce, com subsequente melhoria do desempenho do catalisador.

Segundo Laachir [21] e Perrichon et al. [25], a textura inicial do óxido de cério também tem influência na interação entre H_2 e CeO_2 , como pode ser observado pela Figura-1.7 [25].

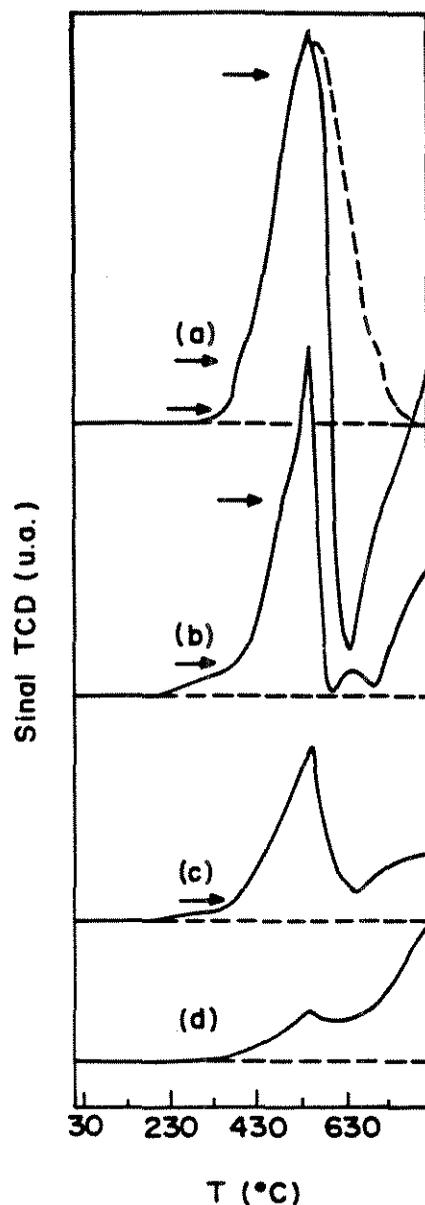


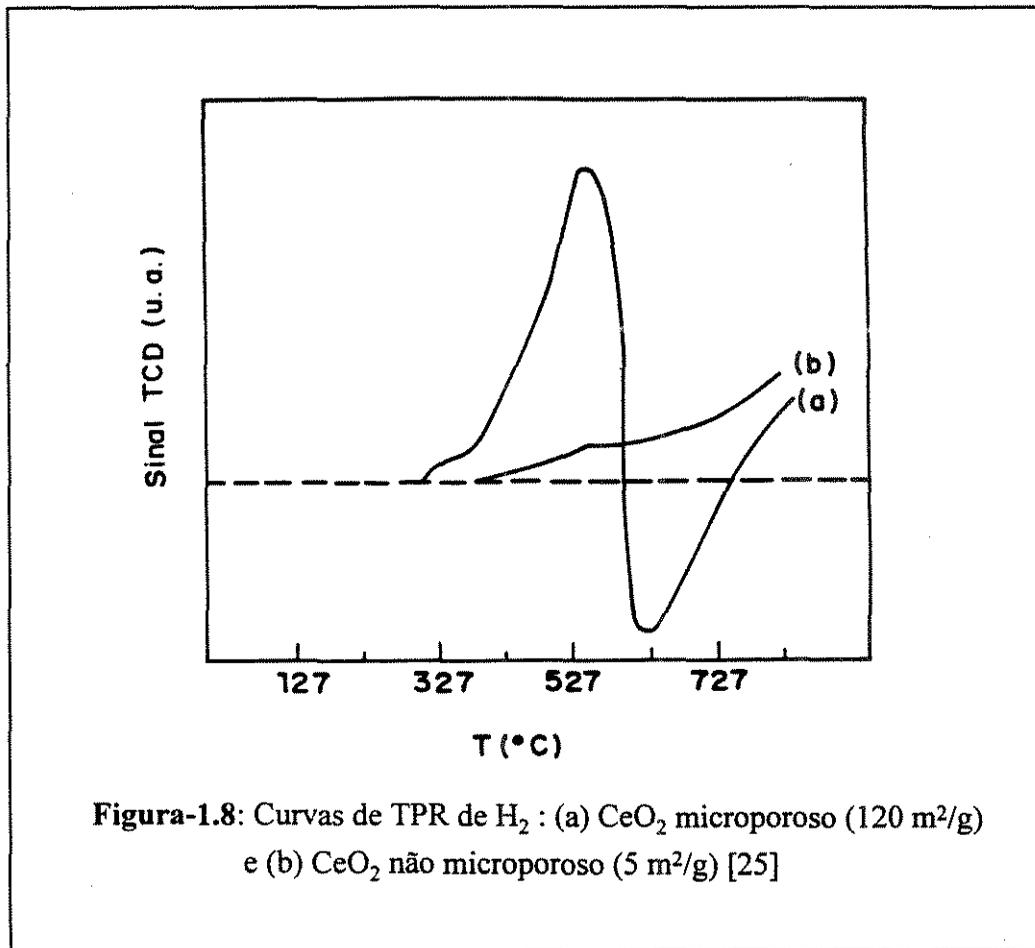
Figura-1.7: Curvas de TPR de H_2 para várias amostras de CeO_2 após pré-tratamento térmico a 400°C : (a) amostra original de CeO_2 microporoso ($115 \text{ m}^2/\text{g}$), (b) CeO_2 não microporoso ($78 \text{ m}^2/\text{g}$), (c) CeO_2 não microporoso calcinado a 800°C ($54 \text{ m}^2/\text{g}$), (d) CeO_2 da amostra microporosa calcinado a 850°C ($5 \text{ m}^2/\text{g}$). (rel. $\text{H}_2/\text{argônio}=1,99$; $8^\circ\text{C}/\text{min}$) [25]

Nessa figura apresenta-se o primeiro pico dos perfis de TPR obtidos para amostras com áreas superficiais diferentes. A forma dos picos varia (mudanças de inclinação e de intensidade). Essas diferenças devem estar relacionadas com a estrutura, textura e a química superficial do óxido de cério.

2.2 - Propriedades Oxirredutoras

2.2.1- Redução do Óxido de Cério pelo Hidrogênio e pelo Monóxido de Carbono

O estudo da redução do óxido de cério pelo hidrogênio, utilizando-se a técnica de TPR, tem sido assunto de muitos trabalhos, como os de Laachir [21], Yao [20], Perrichon et al. [25], Johnson e Mooi [28], Bernal et al. [30] e outros [31-36]. Como resultados principais desses estudos, foi observado que a redução do óxido de cério de baixa área específica ocorre em duas etapas, correspondendo, respectivamente, à redução da superfície (pico a, aproximadamente, 530°C), seguida pela redução do volume ($T > 630^\circ\text{C}$), conforme curva (b) da Figura-1.8 [33].

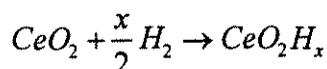


Para óxidos de cério de alta área específica a situação é mais complexa (Figura-1.8a), principalmente quando se trata de amostra microporosa. O perfil de TPR apresenta inicialmente um grande pico de consumo de H_2 associado à redução da superfície. Em seguida, um pico negativo ao redor de 600°C , atribuído à eliminação de espécies adsorvidas,

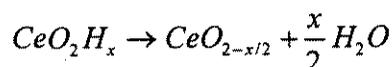
como o CO_2 e o CO , pela decomposição ou redução de carbonatos do interior das partículas e/ou da liberação de H_2 estocado [25]. Para temperaturas mais elevadas, observa-se um novo consumo de H_2 , relacionado à redução do interior do CeO_2 . Verificou-se que, em amostras não microporosas de alta área específica, o perfil de TPR não exibe o pico negativo (fig. 1.7 (b)).

Ao longo dessa análise, constatou-se que o óxido de cério microporoso, de alta área específica, sofre transformações estruturais e texturais importantes. Além da redução, também ocorre a sinterização do CeO_2 , que se inicia a aproximadamente 500°C , acarretando uma queda brusca da área específica. A TPR do CeO_2 realizada a altas temperaturas resulta, portanto, numa somatória de efeitos complexos que dificultam a compreensão dos fenômenos ocorridos.

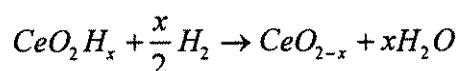
Com relação ao pico negativo, muitas hipóteses foram levantadas. O trabalho de Fierro et al. [31] foi um dos primeiros a considerar o fenômeno de estocagem de hidrogênio, o qual poderia explicar o aparecimento desse pico. Esses autores, estudando um CeO_2 de $58 \text{ m}^2/\text{g}$, propuseram que para temperaturas inferiores a 200°C , o hidrogênio se incorpora no interior do óxido de cério, para formar um bronze $\text{CeO}_2\text{H}_{0,17}$, segundo a reação:



Acima de 200°C , essas espécies de hidrogênio ativado podem se desorver, ou reagir com os íons oxigênio da matriz, iniciando a redução do óxido de cério, atingindo seu máximo a 500°C para uma composição $\text{CeO}_{1,89}$, conforme o mecanismo:



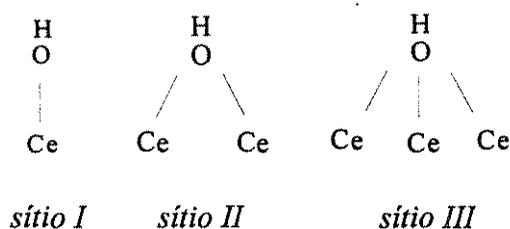
ou



Segundo os autores, a incorporação de hidrogênio ao óxido não é apenas superficial, mas ocorre principalmente em seu interior, quando a amostra é aquecida sob H_2 , a temperaturas entre 100 e 500°C .

Outros autores, como Badri et al. [37], propõem que a estocagem de hidrogênio ocorre a nível superficial, pela formação de grupamentos hidroxilas, através da adsorção dissociativa do H_2 . Tal afirmação se baseia em resultados de espectroscopia de infravermelho, que permite precisar o estado de redução local dos diferentes sítios em função das condições de redução, pelo estudo das vibrações $\nu(\text{OH})$ das espécies hidroxilas, ou $\nu(\text{O-C})$ e $\nu(\text{CH}_3)$ das espécies metóxido, provenientes da adsorção dissociativa do metanol.

Uma análise de grupamentos hidroxilas residuais, após vácuo a diferentes temperaturas, mostrou que o espectro do CeO_2 de alta área específica ($115 \text{ m}^2/\text{g}$) apresentava, essencialmente, três bandas: $\nu(\text{OH})$ a 3710 , 3670 e 3500 cm^{-1} , correspondendo aos três tipos de grupamentos OH seguintes:



Foi observado que as razões entre as intensidades das bandas devidas às espécies metóxido e as devidas às espécies hidroxilas são similares para as amostras de CeO_2 de baixa área (C850) e de CeO_2 não microporoso (HSA42). Entretanto, para o óxido de cério de alta área (C400), a banda $\nu(\text{OH})$ à 3500 cm^{-1} foi proporcionalmente muito mais intensa que a banda metóxido correspondente e, tudo indica que essa majoração não foi ocasionada apenas pelos sítios tipo III. Dos três óxidos de cério estudados, apenas o de alta área é microporoso. Assim, é provável que parte da banda a 3500 cm^{-1} corresponda a hidroxilas presentes nos poros, não necessariamente adsorvidas como as do sítio III.

Os resultados mostram ainda que a redução por H_2 se inicia a partir de 200°C . Nessa temperatura, observou-se um aumento da intensidade das bandas $\nu(\text{OH})$ indicando uma adsorção dissociativa do hidrogênio. O número de hidroxilas atingiu um máximo após redução a 400°C . Uma grande banda a 3450 cm^{-1} para as amostras C400 e C850 (quase imperceptível para a amostra HSA42), foi atribuída à formação de hidroxilas do tipo III.

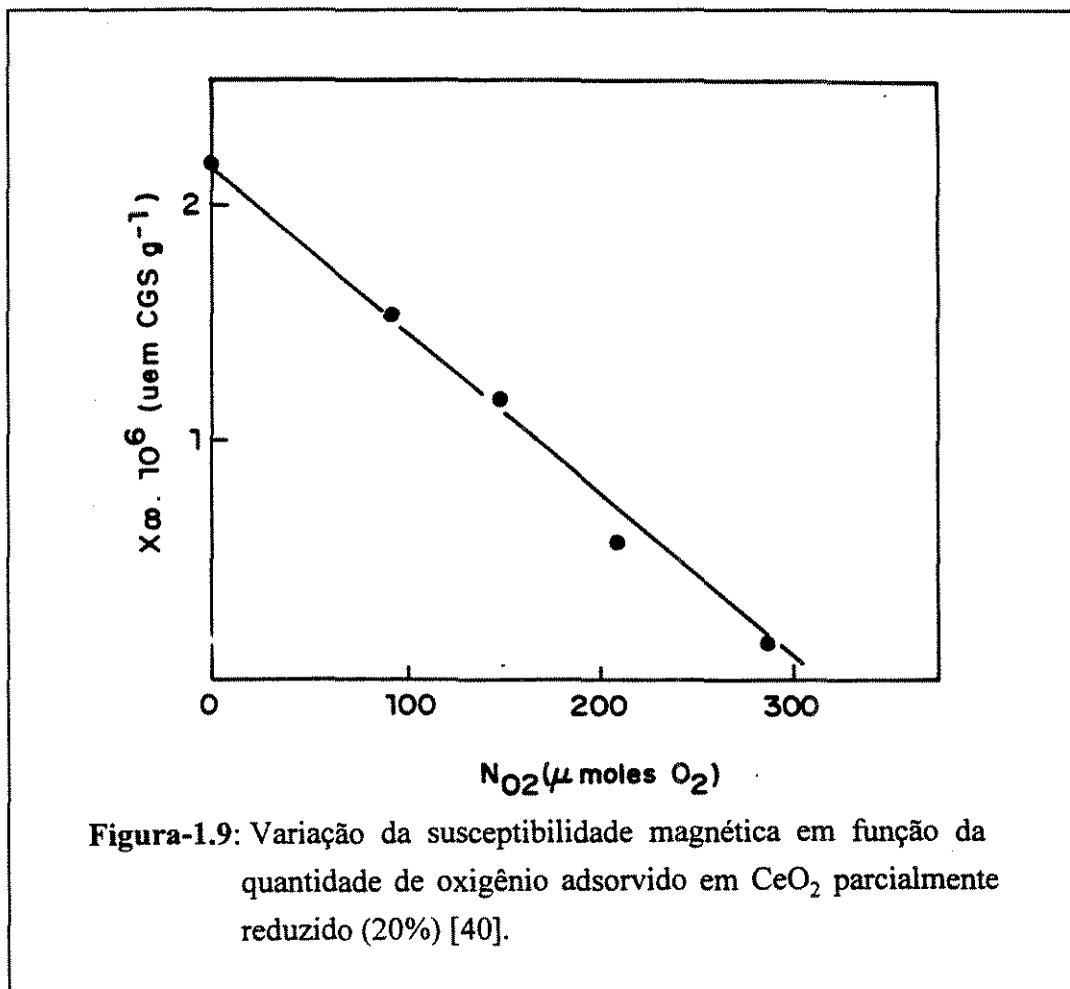
Bernal et al. [30] chegaram a resultados semelhantes aos obtidos por Badri et al. [37] para CeO_2 não microporoso, utilizando as técnicas de termodesorção a temperatura programada e FTIR após redução com H_2 entre 370 e 900°C . Os resultados quantitativos indicaram que a quimissorção de hidrogênio no óxido de cério é um fenômeno de superfície, podendo afetar diretamente os resultados de TPR, dificultando assim a sua interpretação. Além disso, os autores, analisando os trabalhos de Fierro et al. [31] e Tournayan et al. [38], cuja conclusão foi tratar-se de um fenômeno de volume, verificaram que esses resultados poderiam também ser interpretados como um fenômeno de superfície.

2.2.2- Reoxidação do Óxido de Cério

(i) O Processo

A oxidação de um óxido de cério pré-reduzido é um processo rápido, sendo o controle visual a forma mais simples e a comumente utilizada em sua constatação. Assim, Li et al. [39] observaram que o sólido reduzido, inicialmente cinza escuro, tornou-se mais claro sob atmosfera de oxigênio à temperatura ambiente, reassumindo sua cor original, amarela, a alta temperatura, ou seja, o aquecimento é necessário para se obter uma reoxidação completa. De fato, a maior parte dos pesquisadores restauraram o estado inicial dos catalisadores através de aquecimento na presença de O_2 , a temperaturas que vão até cerca de 500°C . O controle da quantidade de oxigênio fixado, ou da composição do sólido, é raramente efetuado.

Laachir et al. [40] estudaram a reoxidação à temperatura ambiente de amostras de CeO_2 reduzido. O acompanhamento da variação da concentração de Ce^{3+} , em função da quantidade de O_2 adsorvido, foi feito por uma balança magnética. Segundo os autores, a reoxidação do óxido de cério (CeO_x , com $x \geq 1,83$), após redução por H_2 ou CO , praticamente se completa quando realizada por oxigênio à temperatura ambiente. A diminuição da susceptibilidade magnética com o aumento do número de moléculas de oxigênio quimissorvidas é representada na Figura-1.9. Tal diminuição é linear, e a fixação do oxigênio pelo sólido parece ocorrer segundo um mecanismo regular e idêntico para amostras de diferentes áreas e com diferentes graus de redução.



Perrichon et al. [25] obtiveram resultados semelhantes para óxidos de cério reduzidos entre 400 e 600°C com H_2 puro. Nesse caso, o sólido se reoxida ao ar, à temperatura ambiente. Para amostras reduzidas a 800, 900 e 1000°C os seguintes aspectos foram observados durante a reoxidação [25]:

- a introdução de ar na amostra modifica rápida e profundamente o espectro das fases reduzidas e, após um dia ao ar, a rede cristalina expandida e o Ce_2O_3 cúbico desapareceram;
- não há evidências de uma modificação progressiva da matriz de CeO_2 expandido;
- mesmo após dois dias ao ar à temperatura ambiente, a fase Ce_2O_3 hexagonal é sempre detectada.

Assim, os autores concluíram que não é possível uma reoxidação completa à temperatura ambiente, uma vez formada a fase Ce_2O_3 hexagonal. Por outro lado, a dilatação da rede cristalina gerando o óxido de cério expandido, mantendo sua estrutura cúbica inicial, favorece a reoxidação.

(i) A Contribuição das Espécies Oxigênio

As espécies oxigênio são intermediários essenciais a muitas reações de oxidação e estão presentes no óxido de cério, influenciando significativamente suas propriedades catalíticas [39,41-44].

Li et al. [39, 41 e 42] estudaram a adsorção dessas espécies em óxido de cério, após pré-tratamento de degaseificação, bem como em CeO_2 parcialmente reduzido, utilizando a técnica de espectroscopia de infravermelho. Foi observado que a adsorção de oxigênio em óxido de cério, tratado sob vácuo, levou à formação das bandas a 2237 e 1126 cm^{-1} , atribuídas à espécie superóxido (O_2^-). Já em CeO_2 parcialmente reduzido, a adsorção de oxigênio ocasionou o aparecimento de bandas a 2239 e 1128 cm^{-1} , referentes a espécies superóxidos e a 850 cm^{-1} , relativas a espécies peróxido (O_2^{2-}). Essas atribuições foram confirmadas através de espectros de adsorção do isótopo $^{18}\text{O}_2$.

Segundo os autores, as espécies peróxido e superóxido podem ser consideradas como intermediários formados durante a dissociação do oxigênio, conforme o esquema:



onde O_{K}^{2-} é o íon oxigênio da matriz.

A natureza dos sítios de adsorção sugere que as espécies superóxido são formadas em defeitos da superfície, por exemplo, em íons Ce^{4+} coordenadamente insaturados produzidos pela remoção de hidroxilas ou de oxigênios superficiais. Nesse caso, os sítios compartilham elétrons e estabilizam as espécies adsorvidas. Esses defeitos superficiais foram observados após degaseificação do CeO_2 a 730°C . Por outro lado, sítios do tipo Ce^{3+} ou envolvendo Ce^{3+} e Ce^{4+} , favorecem a formação de espécies peróxidos uma vez que o óxido de cério não estequiométrico está mais apto a doar um elétron ao oxigênio que o CeO_2 desgasado, favorecendo, assim, a formação de espécies O_2^{2-} . É razoável supor que a quantidade de peróxido adsorvido aumente com o tempo de redução do óxido de cério, pois mais defeitos superficiais e vacâncias de oxigênio são produzidas após uma pré-redução mais intensa.

Em outro trabalho, Li et al. [43] estudaram as reações de troca isotópica entre o O_2 gasoso e o oxigênio da rede cristalina do óxido de cério, entre -73 e 100°C , para ambas as amostras de CeO_2 estudadas anteriormente (desgasada e parcialmente reduzida). Foi verificado que a troca isotópica entre O_2 gasoso e o oxigênio da matriz do óxido de cério não ocorre a temperaturas abaixo de 100°C . Porém, a troca entre o O_2 gasoso e as espécies superóxido ($\text{O}_{2\text{ads}}^-$) ocorre rapidamente em ambas as amostras de CeO_2 , mesmo a -73°C . Por outro lado, não houve troca entre o O_2 gasoso e espécies peróxido ($\text{O}_{2\text{ads}}^{2-}$) na faixa de temperatura estudada. Concluiu-se, portanto, que as reações de troca procedem via espécies superóxido adsorvidas, presumindo-

se que haja envolvimento de intermediários de tetraoxigênio, como resultantes da reação do O_2 gasoso com espécies superóxido adsorvidas.

A reatividade das espécies oxigênio superficiais não é, entretanto, tão clara. Na oxidação de hidrocarbonetos em CeO_2 , a baixa temperatura (20-200°C), foi verificado [44] que as espécies superóxido não são a forma ativa do oxigênio. Uma das espécies participantes da reação de oxidação do etileno é o oxigênio superficial da rede cristalina, suposto estar na forma O^- , resultante da transferência de elétrons do oxigênio superficial da estrutura para o interior do CeO_2 , durante a desgaseificação a altas temperaturas. Num óxido de cério parcialmente reduzido, considerando-se que as espécies adsorvidas O_2^{-2} podem ser facilmente convertidas em O^- a temperaturas elevadas, acredita-se que ambas as espécies O^- e O_2^{-2} participem da reação. Se a superfície estiver recoberta por carbonatos e hidroxilas, a reação é nitidamente inibida.

2.3 - Interação do Óxido de Cério com o Monóxido e o Dióxido de Carbono

Estudos sobre a adsorção de CO_2 foram realizados em vários óxidos de terras-raras com resultados interessantes, indicando interações significativas entre esses compostos, com a formação de estruturas tipo carbonatos e carboxilatos complexas [45]. No caso particular do óxido de cério, vários trabalhos se dedicaram ao estudo de sua interação com o CO e o CO_2 [41,42,46-48].

Um estudo de TPD do CO adsorvido em CeO_2 [48] indicou picos de dessorção de CO_2 a 25°C e a 430°C, aproximadamente, mas nenhum pico de dessorção do CO foi detectado.

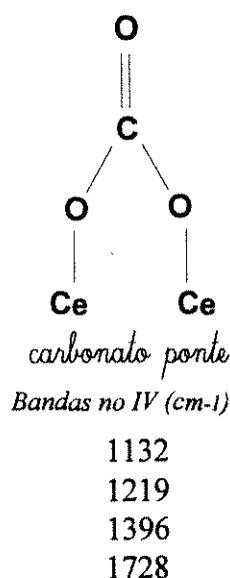
No caso de CeO_2 desidroxilado, a adsorção de CO mostrou, através de análises de infravermelho, a formação de quatro espécies: CO linearmente adsorvido, carbonato unidentado, carbonato bidentado e espécies carboxílicas inorgânicas [41].

<i>CO linear</i>	<i>carbonato bidentado</i>	<i>carbonato unidentado</i>	<i>carboxilato inorgânico</i>
<i>Bandas no IV (cm⁻¹)</i>			
2177	854 (856)	854 (856)	1310
2156	1028 (1011)	1062 (1045)	1510 (1506)
	1286	1348 (1354)	
	1562 (1568)	1454	

O CO linearmente adsorvido pode ser eliminado através de desgaseificação à temperatura ambiente. As outras três espécies são estáveis à temperatura ambiente, seguindo a seguinte ordem de estabilidade térmica: carbonatos bidentados < carbonatos unidentados < espécies carboxílicas inorgânicas. A altas temperaturas, os carbonatos bidentados podem ser convertidos em unidentados e em espécies carboxílicas.

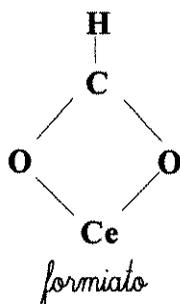
Assim, a constatação de que, mesmo à temperatura ambiente, o CO adsorvido pode ser facilmente oxidado a espécies carbonato e carboxilato superficiais em CeO₂ bem desgaseado, indicou a existência de espécies oxigênio superficiais, altamente reativas, criadas a partir da desgaseificação a altas temperaturas [41]. A existência de grupos hidroxilas superficiais impede a adsorção do CO, indicando a ausência de sítios ativos para a coordenação do monóxido de carbono.

Com relação à adsorção de CO₂ em CeO₂ desidroxilado, além de carbonatos uni e bidentados e de espécies carboxílicas inorgânicas, observadas na adsorção do CO, foram também encontradas espécies carbonato em forma de ponte.



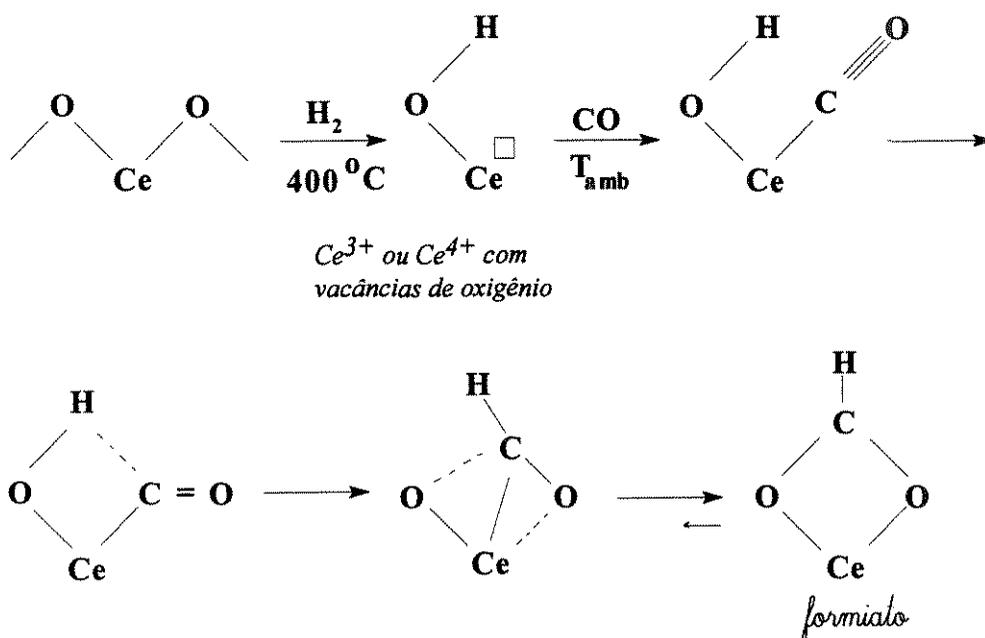
Além disso, as bandas são mais fortes e numerosas quando comparadas à adsorção do CO, porém os principais picos são similares. Outra característica observada é o fato de todas as bandas aumentarem em intensidade, com o tempo de exposição, em atmosfera de CO₂.

No estudo da adsorção de CO em CeO₂ parcialmente reduzido [42], os espectros de infravermelho indicaram a presença de espécies formiato à temperatura ambiente. Os principais sítios ativos na geração dessas espécies seriam os íons Ce³⁺ ou Ce⁴⁺ com vacâncias de oxigênio:



Este estudo também mostra a importância das espécies oxigênio superficiais, uma vez que um tratamento redutor a 300°C inibiu substancialmente a formação de espécies carbonato e carboxilato superficiais, principalmente pela redução das espécies oxigênio.

Segundo os autores, as espécies formiato observadas (bandas a 771, 1329, 1369, 1558, 1587, 2852 e 2945 cm^{-1}), podem ter sido formadas segundo o mecanismo onde o CO se coordena nos sítios de Ce^{3+} , onde interage com grupos OH originando espécies formiato conforme o esquema seguinte:



2.4 - Propriedades Ácido-básicas do Óxido de Cério

A atividade catalítica e a seletividade dos óxidos de terras-raras estão, frequentemente relacionadas com a acidez e a basicidade superficiais. Choudhary e Rane [49] avaliaram quantitativamente essa relação para uma série de óxidos de terras-raras. A basicidade e a distribuição da força básica foi determinada pela dessorção térmica de CO_2 em degrau (STD). A determinação da acidez foi realizada por dessorção de amônia à temperatura programada (TPD). O número de sítios ácidos ou básicos está associado, respectivamente, aos cátions (TR^{n+}) ou aos ânions (O^{2-}) acessíveis na superfície do catalisador. A distribuição de força dos sítios está, por outro lado, relacionada à presença de íons (TR^{n+} e O^{2-}) em diferentes coordenações, sendo que o íon de menor coordenação está relacionado com os sítios ácidos/básicos mais fortes.

As Figuras-1.10 e 1.11 apresentam os resultados relativos à basicidade e à acidez, respectivamente. Observaram-se sítios, ou grupos de sítios, com diferentes forças para os vários óxidos de terras-raras estudados. O La_2O_3 apresentou a maior densidade de sítios básicos e ácidos. Neste óxido, são encontrados sítios básicos fortes e sítios ácidos de força

intermediária. O CeO_2 apresentou sítios ácidos muito fortes, sendo um dos menos básicos do grupo estudado.

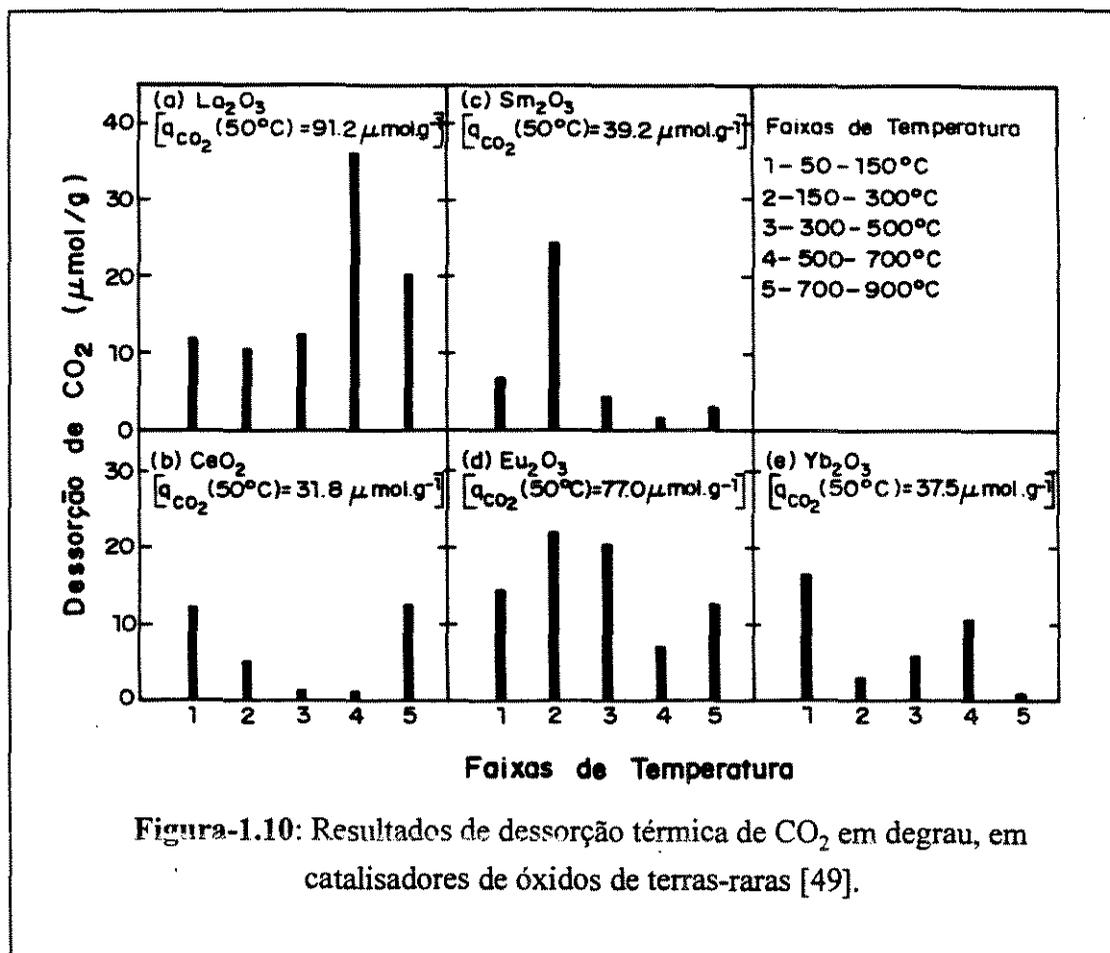
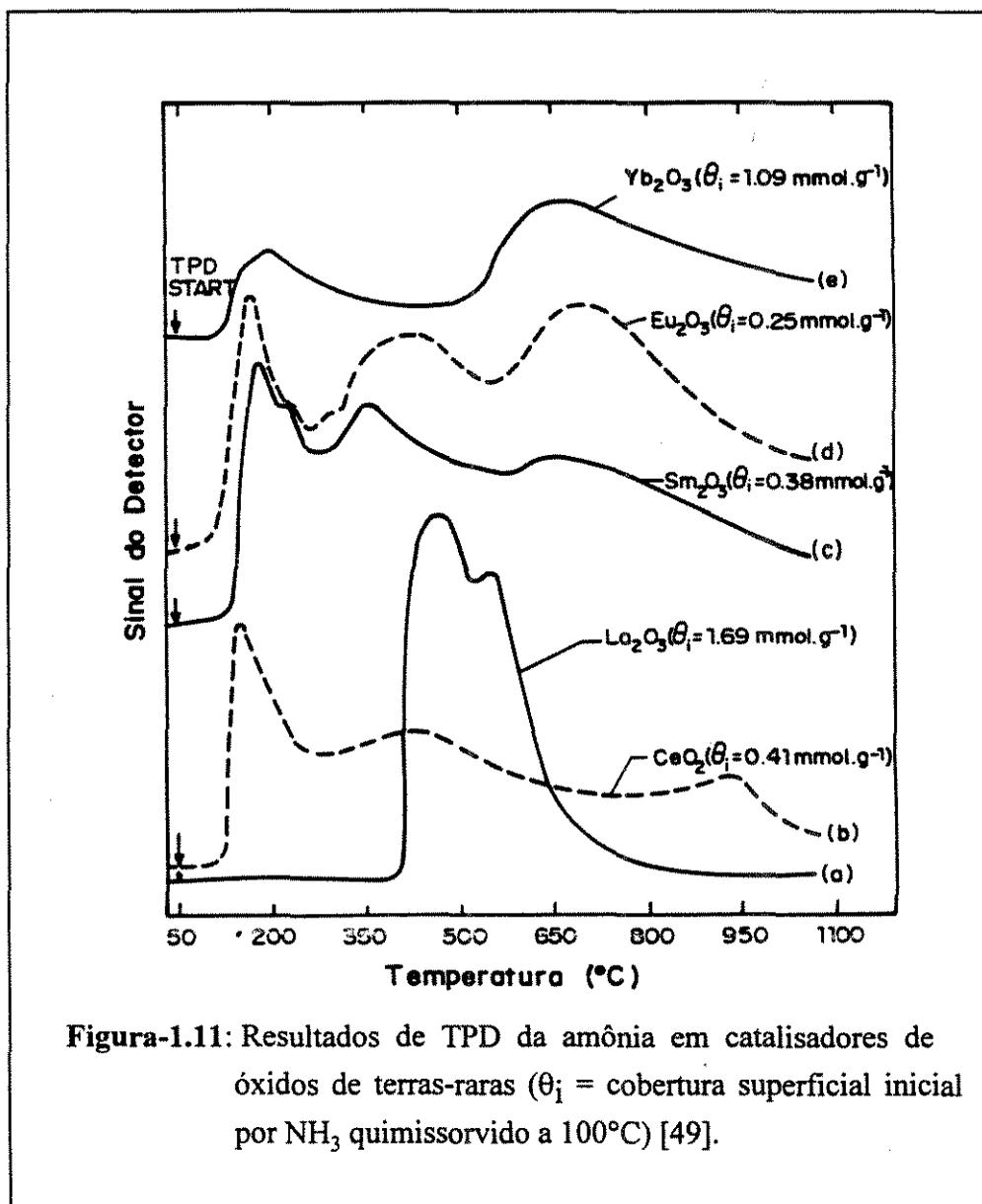


Figura-1.10: Resultados de dessorção térmica de CO_2 em degrau, em catalisadores de óxidos de terras-raras [49].

Em função desses resultados, os autores analisaram o comportamento desses óxidos na reação de oxidação dimerizante do metano, apresentado na Tabela-1.4.

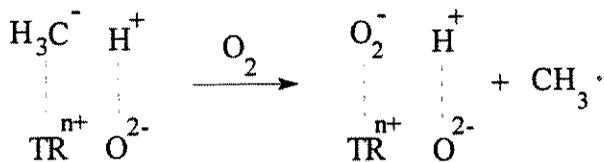
Tabela-1.4: Propriedades catalíticas de óxidos de terras-raras, na reação de oxidação dimerizante do metano[49].

Catalisador	Propriedades Catalíticas			
	Conversão de CH_4 (%)	Conversão de O_2 (%)	Seletividade em C_2 (%)	Rendimento em C_2 (%)
La_2O_3	24,8	93,6	55,5	13,8
CeO_2	16,7	92,6	25,6	4,3
Sm_2O_3	24,0	94,0	48,9	11,7
Eu_2O_3	22,8	94,5	44,5	10,1



A conversão do metano e o rendimento em C_2 obedeceram a ordem: $\text{La}_2\text{O}_3 > \text{Sm}_2\text{O}_3 > \text{Eu}_2\text{O}_3 > \text{CeO}_2$, resultado consistente com a ordem de formação do radical metila, CH_3^\cdot . A seletividade e o rendimento em C_2 foi maior para o La_2O_3 . Uma comparação da atividade e da seletividade catalítica com a acidez e a basicidade desses catalisadores, excetuando o La_2O_3 , revelou que somente a basicidade não explica o comportamento observado, senão ter-se-ia $\text{La}_2\text{O}_3 > \text{Eu}_2\text{O}_3 > \text{Sm}_2\text{O}_3 > \text{CeO}_2$. Se considerarmos a força dos sítios ácidos tem-se: $\text{CeO}_2 > \text{Eu}_2\text{O}_3 > \text{Sm}_2\text{O}_3 > \text{La}_2\text{O}_3$, ou seja, exatamente o oposto da ordem verificada. Assim, nesta reação, a atividade e a seletividade dependem não apenas da basicidade mas também da acidez, porém de forma complexa.

Os autores propuseram um mecanismo, esquematizado a seguir:



onde o par ácido-base ($\text{TR}^{n+}/\text{O}^{2-}$) é responsável pela abstração de um hidrogênio da molécula de metano, numa ruptura heterolítica, resultando em CH_3^- e H^+ , íons estes que vão interagir com sítios ácidos e básicos, respectivamente. Na presença de O_2 pode ocorrer uma transferência de elétrons do carbânion (CH_3^-) para o O_2 , resultando na formação de O_2^- e de $\text{CH}_3\cdot$. O radical metila pode ser liberado para a fase gasosa ou oxidado na superfície do catalisador.

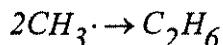
De acordo com o mecanismo proposto, os carbânions CH_3^- , os radicais de hidrocarbonetos $\text{CH}_3\cdot$ e os hidrocarbonetos insaturados formados serão fortemente adsorvidos em sítios ácidos fortes. As espécies fortemente adsorvidas provavelmente sofrem reações superficiais com O_2^- e O^- adsorvidos, levando à formação dos produtos de combustão. Neste caso, a ordem em termos de força ácida seria exatamente oposta à ordem de seletividade em C_2 .

2.5 - Propriedades Catalíticas

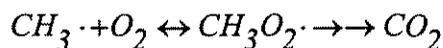
2.5.1 - Oxidação Parcial de Alcanos Leves

Vários tipos de óxidos, principalmente os do grupo IA e IIA, foram testados para a reação de oxidação dimerizante do metano (ODM), com destaque para o catalisador Li/MgO. Morales e Lunsford [51] realizaram os primeiros estudos comparando a ODM e a oxidação desidrogenante do etano (OXDE) sobre um catalisador Li/MgO. O catalisador mostrou-se efetivo também para a OXDE, com um rendimento a etileno de até 34%.

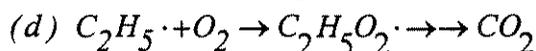
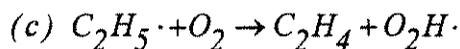
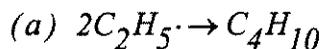
Pelas conclusões obtidas nos estudos sobre ODM, os radicais metila são formados na superfície dos catalisadores, sendo liberados para a fase gasosa, onde podem sofrer reações de dimerização:



ou reagir com o oxigênio molecular, levando à formação de CO_2 :



Similarmente ao metano na ODM, o etano reage com a superfície formando radicais etila na OXDE. Neste caso, porém, a reação de dimerização (reação a) compete com a decomposição unimolecular desses radicais (reação b) e com a reação de oxidação (reação c) que formam etileno, além de competir com a reação de oxidação total (reação d):



Embora as oxidações do metano e etano sobre Li/MgO tenham muitas similaridades, há uma diferença fundamental. Ambos os radicais metila e etil são intermediários iniciais, e reagem com o oxigênio da superfície para formar alcóxidos. Porém, somente o etóxido pode se decompor a alceno (reação b). Da mesma forma, apenas a reação entre o radical etila e o oxigênio (reação c) pode produzir o correspondente alceno, C_2H_4 (reação c).

Vários autores fizeram comentários sobre as características da reação do etano em relação aos estudos enfocados na oxidação dimerizante do metano, mas poucos estudos realmente se dedicaram à OXDE.

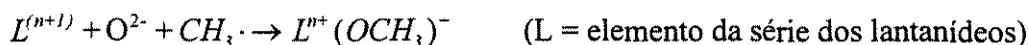
Korf et al. [52] mostraram que, para catalisadores Li/MgO, a OXDE ocorre como um passo consecutivo na reação de oxidação dimerizante do metano, e que os produtos de combustão são formados predominantemente pelos produtos C_2 .

Segundo Swann et al. [53], a adição de sódio ao catalisador Li/MgO diminui a sua atividade, mas aumenta a seletividade a etileno. Além disso, o catalisador alcalinizado produz somente pequenas quantidades de hidrogênio e monóxido de carbono, enquanto que na ausência de Na obteve-se C_2H_4 , CO_2 , CO e H_2 via reações paralelas. Concluiu-se, assim, que a adição de sódio suprime a reação lateral responsável pela produção de H_2 e CO. Experimentos nos quais CO ou vapor d'água foram adicionados à mistura reacional, revelaram que o H_2 é indiferentemente produzido com os dois catalisadores em questão, ou por reforma do CO_2 , ou por reforma a vapor.

Kennedy e Cant [54] também realizaram um estudo comparativo entre a ODM e a OXDE, mas tendo por meta comparar o desempenho de óxidos de terras raras. Foram estudados os seguintes óxidos de alta pureza: La_2O_3 , CeO_2 , Sm_2O_3 e Pr_6O_{11} . Em termos cinéticos, o etano reage com esses óxidos aproximadamente quatro vezes mais rápido que o metano, e a sequência de atividade específica (atividade/grama) observada foi: $Pr_6O_{11} > Sm_2O_3 > La_2O_3 > CeO_2$, ou em termos de atividade intrínseca (atividade / m^2): $La_2O_3 > Sm_2O_3 \geq Pr_6O_{11} \gg CeO_2$. A seletividade na formação de hidrocarbonetos aumentou com a temperatura para ambas as reações mas, em termos absolutos, são muito maiores e muito menos dependentes do catalisador para a OXDE. Para o etano, a 700°C, a seletividade a etileno obedeceu a ordem: La_2O_3 (74%) > Sm_2O_3 (68%) > CeO_2 (57%) > Pr_6O_{11} (53%). Sob condições idênticas a ODM, considerando como produtos de interesse, etano e etileno, apresentou a seguinte ordem de seletividade: La_2O_3 (40%) > Sm_2O_3 (33%) > CeO_2 (3%) ~ Pr_6O_{11} (3%). Segundo os autores, estão em jogo o tempo de vida médio das espécies metila e etila na fase gás e a tendência do O_2 em oxidar os radicais alquila. Radicais metila convertem-se a etileno por uma reação de dimerização lenta de 2ª ordem. Em consequência, têm um tempo de vida maior que os radicais etila, havendo uma maior probabilidade dos mesmos serem oxidados a CO_2 em óxidos como o de cério e praseodímio, que são ativos para o processo. Assim, esses óxidos

têm seletividade muito baixa para a oxidação do metano. No caso de radicais etila, a formação de C_2H_4 pode ocorrer pela decomposição ou oxidação parcial do etano, não envolvendo reações lentas de dimerização como no caso do metano.

Segundo Tong et al. [55], as grandes diferenças na seletividade a C_2 , observadas para os óxidos de lantanídeos, resultam, principalmente, da reação secundária entre os radicais $CH_3\cdot$ na superfície do óxido [56]. Os óxidos que têm estados de oxidação múltiplos (CeO_2 , Pr_6O_{11} e Tb_4O_7), reagem com os radicais $CH_3\cdot$, provavelmente pela reação:



onde os íons metóxido superficiais resultantes proporcionam uma rota para a formação de CO_2 . Na ausência de tais reações secundárias, os radicais $CH_3\cdot$ se acoplam, formando os produtos C_2 desejáveis.

Outra interpretação é apresentada por Choudhary e Rane [49] (vide item 2.4), que analisam os resultados em termos do caráter ácido-básico dos vários óxidos de lantanídeos estudados. Foi concluído que ambos os parâmetros, acidez e basicidade, respondem pelo comportamento observado, porém de uma forma bem complexa.

Outro aspecto abordado na literatura trata da influência da adição de sódio em catalisadores à base de terras-raras. Segundo Tong et al. [56], quando o CeO_2 foi modificado pela adição de Na_2CO_3 , ele perdeu sua capacidade de promover a oxidação total, tornando-se um catalisador efetivo para a produção de radicais $CH_3\cdot$. Um comportamento menos drástico foi observado para outros óxidos de terras-raras, como o La_2O_3 e o Yb_2O_3 . O óxido de lantânio é muito efetivo na formação de radicais $CH_3\cdot$ e, consistentemente com esse fato, promove a oxidação parcial do CH_4 originando produtos C_2 . O óxido de itérbio apresentou um comportamento intermediário com relação ao CeO_2 e o La_2O_3 . A atividade específica dos óxidos de lantanídeos puros foi consideravelmente maior que a obtida com os catalisadores modificados.

Tong et al. [56] notaram que uma fase "óxido de sódio-carbonato de sódio" recobre a superfície do CeO_2 e a atividade específica de Na_2CO_3 puro, na geração de radicais $CH_3\cdot$, aproxima-se da obtida com um catalisador Na^+/CeO_2 .

Kennedy e Cant [57] concentraram-se no estudo de óxido de cério impregnado com sódio, visando definir se a variação de seletividade, para ambas as reações ODM e OXDE, está relacionada à estrutura inicial do sólido, como sugerido por Rosynek [22] ou se ela está relacionada à impurezas (no caso, à presença de sódio) conforme sugerido por Tong et al. [55,56]. Os autores concluíram que o sódio opera bloqueando a atividade da superfície do CeO_2 para a oxidação dos radicais alquila.

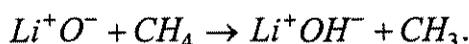
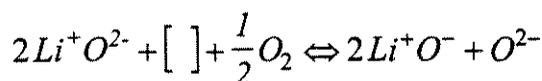
- Ativação do Metano [58-63]

Quando a reação de oxidação dimerizante do metano é realizada a altas temperaturas, reações homogêneas podem ocorrer e mascarar o efeito do catalisador. Segundo Yates e Zlotin [59], a reação de ODM em fase homogênea e a formação de CO_x , em um reator de quartzo vazio, tornam-se importantes a temperaturas acima de $630^\circ C$. A temperaturas inferiores, a reação em

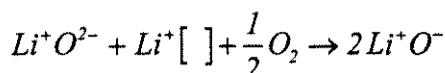
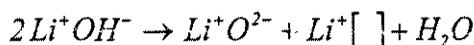
fase homogênea tem uma menor contribuição na formação dos produtos, com relação à reação catalítica (em presença de catalisadores de MgO e Li/MgO, por exemplo). Assim, o papel do catalisador seria o de promover, a baixas temperaturas, a quebra da ligação C-H, que é o primeiro passo em qualquer reação de ativação do metano.

A formação de radicais metila na fase gasosa foi confirmada experimentalmente por Lunsford et al. [60] para catalisadores de MgO e Li/MgO, através da retenção de radicais em uma matriz de argônio sólido e empregando a técnica de EPR. Eles também detectaram, por EPR, centros $[Li^+O^-]$ em Li/MgO, quando este era aquecido em ar a temperaturas superiores a $500^\circ C$, e colocado sob N_2 líquido.

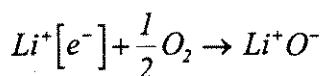
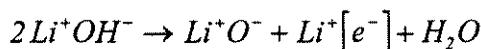
A quantidade de radicais metila formados, e de centros $[Li^+O^-]$ detectados, mostraram um bom acordo quando variava-se a concentração de lítio. Em outro estudo [61], foi também encontrado que a concentração de radicais e a conversão de metano respondiam similarmente às variações de pressão de oxigênio. Assim, Ito et al. [61] propuseram que a ativação do metano ocorre pela abstração de átomos de hidrogênio nos centros $[Li^+O^-]$. Esses centros são formados por vacâncias de oxigênio ($[]$) que se apoderam de íons O^{2-} adjacentes aos íons de Li^+ como esquematizado a seguir:



Os centros $[Li^+O^-]$ seriam regenerados por:



ou

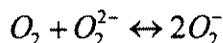


Assim, as espécies superficiais O^- seriam responsáveis pela ativação do metano. Um estudo recente, sobre teoria do orbital molecular [in 58], também indicou que a abstração de hidrogênio do metano por espécies O^- , na superfície de MgO estequiométrico, tem uma energia de ativação muito menor que a abstração de H por espécies O^{2-} .

Novos estudos foram realizados com catalisadores promovidos por outros metais alcalinos (M) como Li/MgO, Li/CaO, Na/CaO e Li/ZnO, sendo encontrados os centros $[M^+O^-]$ [in 58] responsáveis pela ativação do metano.

Embora o óxido de lantânio seja muito ativo na formação de radicais CH_3^{\cdot} , espécies O^- não foram detectadas por EPR, contrariando a teoria acima. Entretanto, Lin et al. [62] observaram íons O^{2-} quando uma amostra de La_2O_3 foi ativada a $650^\circ C$ e analisada à temperatura do N_2

líquido, em presença de oxigênio, apesar de nenhuma espécie O^- ter sido observada. Em função disso, foi sugerido que as espécies ativas desses óxidos são transientes, ou seja, as espécies O^- são formadas de O^{2-} durante a reação. Wang e Lunsford [63] sugeriram que íons superóxidos estão em equilíbrio com íons peróxidos superficiais e o oxigênio molecular pela reação:



Segundo os autores, existe uma importante diferença entre catalisadores de óxidos de terras-raras e catalisadores de óxidos de metais alcalinos ou alcalino-terrosos. As espécies ativas do oxigênio, nos óxidos de terras-raras, estão sob forma de oxigênio adsorvido enquanto que, nos sistemas à base de metais alcalinos e alcalino-terrosos, elas fazem parte da rede cristalina, como indicado por Lin et al. [62].

Mais recentemente, conforme discutido no item 2.2-b, Li et al. [44] estudando a oxidação de hidrocarbonetos em CeO_2 , à baixas temperaturas ($T < 200^\circ C$), verificaram que uma das espécies participantes da reação de oxidação do etileno seria o oxigênio superficial da rede cristalina, suposto estar na forma O^- . Portanto, ainda se carece de maiores informações a respeito desses sistemas para se concluir quanto ao mecanismo de ativação de hidrocarbonetos em catalisadores à base de terras-raras.

2.5.2 - O Óxido de Cério na Transformação do Etanol

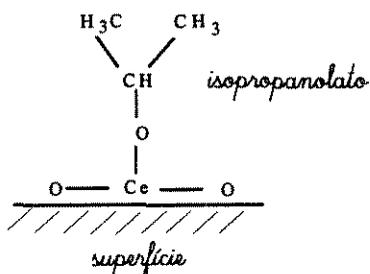
A maioria dos trabalhos, sobre a transformação do etanol catalisada pelo óxido de cério, refere-se a estudos espectroscópicos de adsorção e reações superficiais de um álcool, visando um melhor entendimento dos mecanismos das reações superficiais sobre esse e outros óxidos.

Estudos de adsorção de álcoois primários em γ -alumina, usando infravermelho [64], indicaram a presença de três tipos de complexos de superfície: álcool fisicamente adsorvido, espécies do tipo alcóxidos, quimissorvidas em sítios ácidos de Lewis (Al^{3+}), e espécies do tipo carboxilatos, que são estáveis mesmo a altas temperaturas.

Segundo Deo et al. [65], além das espécies anteriormente citadas para a γ -alumina, observa-se também uma estrutura do tipo dupla ligação parcial, liberando na dessorção, uma olefina. As espécies adsorvidas fisicamente são principalmente desidratadas, formando uma mistura de isômeros olefinicos. No caso da γ -alumina dopada com hidróxido de sódio, observa-se uma diminuição no número de grupos hidroxilas superficiais de alta frequência, devido à formação de espécies tipo $=Al-O-Na$, acarretando uma diminuição da adsorção física do álcool. Em paralelo, existe um aumento do número de alcóxidos superficiais além do aparecimento de espécies adsorvidas tipo cetona.

Fahim, Zaki e Gabr [66] estudando a decomposição do 2-propanol em CeO_2 puro, ou dopado com Zn^{2+} , Al^{3+} ou U^{6+} , observaram que a mesma ocorre via reações simultâneas de desidratação e desidrogenação na faixa de temperatura de $350-375^\circ C$. É sugerido que os cátions Ce^{4+} superficiais são sítios ativos para o processo de desidrogenação. Segundo esses autores é importante notar que o óxido de cério, por si mesmo, é não estequiométrico,

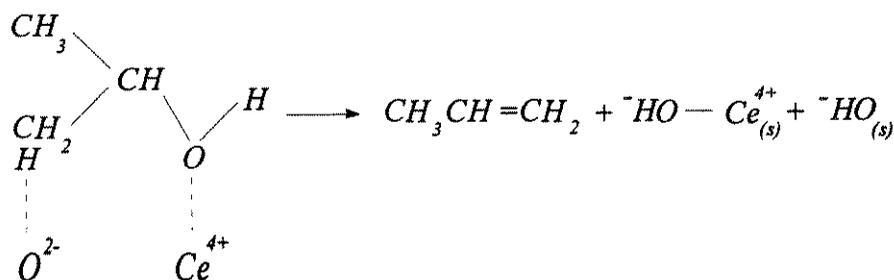
apresentando deficiências superficiais (sítios menos ácidos que o Ce^{4+}). Essa não estequiometria, no entanto, diminui com o aumento da temperatura de calcinação, diminuindo a atividade de desidrogenação, aumentando a desidratação pelo aumento de sítios ácidos (Ce^{4+}). Assim, de acordo com os autores, a desidrogenação e a desidratação do 2-propanol sobre o CeO_2 ocorrem através da mesma espécie intermediária superficial, ou seja, o alcoolato (isopropanolato).



Zaki e Sheppard [67], dando continuidade ao trabalho anterior, estudaram a influência da temperatura de calcinação do óxido de cério sobre as reações de desidrogenação e desidratação do álcool. A calcinação, a diferentes temperaturas, permite mudar as espécies superficiais e remover grupos OH da superfície. Os resultados também indicaram que o 2-propanol se decompõe sobre o cério, via desidrogenação, formando acetona ($150-400^{\circ}C$), e via desidratação produzindo propeno ($250-450^{\circ}C$). A molécula de propeno formada não teve tendência a reagir posteriormente, enquanto as moléculas de acetona reagiriam com a superfície, formando isobuteno e metano ($250-400^{\circ}C$).

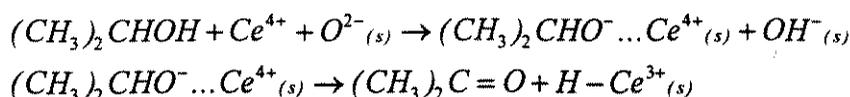
Posteriormente, Zaki et al. [68] dedicaram-se ao estudo da influência de aditivos sobre a adsorção e decomposição do isopropanol em CeO_2 , utilizando espectroscopia de infravermelho. Os resultados revelam que o isopropanol é irreversivelmente adsorvido na superfície do CeO_2 puro e fortemente desidroxilado, na forma de moléculas coordenadas de dois tipos diferentes de íons isopropóxido (terminal e ponte).

Conforme os mesmos autores, na desidratação do álcool sobre CeO_2 , a temperaturas superiores a $300^{\circ}C$, as moléculas coordenadas parecem ser mais importantes que os íons alcóxidos. A reação ocorreria em sítios $Ce^{4+}-O^{2-}$, segundo o mecanismo:

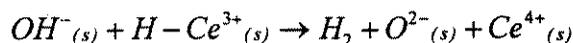


Por outro lado, os íons isopropóxidos tipo ponte seriam intermediários superficiais da desidrogenação ($T \geq 150^{\circ}C$), originando acetona. Neste caso, a reação também ocorreria em sítios $Ce^{4+}-O^{2-}$.

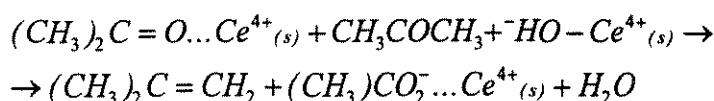
Em óxido de cério dopado com íons sódio, a desidratação do isopropanol foi suprimida e a desidrogenação não se alterou. Neste caso, a reação provavelmente segue o mecanismo:



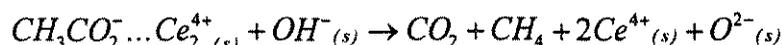
e, posteriormente:



Para temperaturas acima de 300°C, a acetona participa de uma reação bimolecular, produzindo isobuteno e metano, além de espécies acetato superficiais, conforme:



O CO₂ e o CH₄ podem ser, em seguida, produzidos pela decomposição dos acetatos superficiais, provavelmente em sítios Ce⁴⁺-OH⁻:



Esses sítios seriam envenenados quando íons sódio estão presentes, indicando que o sítio ácido é similar ao envolvido em reações de desidratação.

3 - O ÓXIDO DE CÉRIO COMO SUPORTE

Os metais nobres suportados em óxidos de terras-raras têm apresentado, em algumas ocasiões, o efeito SMSI, relativo a fortes interações entre o metal e o suporte. Esse fenômeno é evidenciado por uma quase completa supressão da quimissorção de H₂ (ou de CO) nas partículas metálicas após redução a alta temperatura (cerca de 500°C) e pela sua recuperação após reoxidação, seguida de redução a baixa temperatura (cerca de 200°C). Burch [in 69] confirma a existência desse efeito para o Pd suportado em La₂O₃, CeO₂, Pr₆O₁₁ ou Nd₂O₃. Porém, apesar de evidente, nestes casos o efeito é nitidamente menor que o observado para Ni e Rh suportados em Nb₂O₅ e ZrO₂, respectivamente.

No caso do CeO₂, Cunningham et al. [70] estudaram o catalisador Rh-CeO₂, e concluíram que o efeito SMSI está presente. Zafiridis e Gorte [71,72] analisaram os pares Pt-CeO₂ e Rh-CeO₂. No primeiro caso, os resultados indicaram que as interações entre a Pt e o óxido de cério são relativamente fracas, dentro das condições de pré-tratamento e temperatura estudadas. Além disso, a presença de CeO₂ não afetou substancialmente as propriedades de adsorção da platina. No caso do ródio suportado em óxido de cério as conclusões foram diferentes. A interação entre Rh e CeO₂ é muito mais forte, e o oxigênio é capaz de migrar do cério para as partículas de Rh suportadas.

Assim, paulatinamente, tem-se reconhecido que o óxido de cério e os metais nobres estão sujeitos a interações mútuas, que dependem do metal nobre utilizado, da temperatura e da atmosfera gasosa onde o catalisador se encontra [73]. A natureza dessa interação não é ainda bem entendida, embora existam várias hipóteses: (i) formação de ligas Ce-MN, (ii) promoção de reações redox sobre o CeO_2 e (iii) envolvimento de vacâncias aniônicas do CeO_2 na estabilização do metal nobre ou como sítios catalíticos parciais [16].

De qualquer forma, fica claro que o óxido de cério pode não apresentar um comportamento inerte quando utilizado como suporte.

3.1- Interação de Metais Nobres com o Óxido de Cério

A interação entre o óxido de cério e um metal nobre pode modificar as propriedades do CeO_2 , podendo levar a sistemas interessantes, como o utilizado em catalisadores automotivos. Nesse caso, várias propriedades desse novo sistema, MN- CeO_2 , contribuíram para melhorar o desempenho do catalisador. Pode-se citar como exemplo o aumento na capacidade de estocagem de oxigênio do CeO_2 na presença de Pd, Pt e Rh [10,17,74], o aumento na dispersão dos metais nobres [17,75,76] e a promoção de algumas reações catalíticas nas partículas de MN, incluindo a reação do gás *shift* e a oxidação do CO [77]. Alguns autores têm também descrito interações de sinergia entre o metal e o CeO_2 . Por exemplo, a redução do sistema MN- CeO_2 ocorre a temperaturas menores que as observadas na redução de cada componente individual. Yao e Yao [17] sugerem que tal sinergismo aumenta a estocagem de oxigênio no catalisador.

Muitos estudos voltaram-se para a compreensão desse fenômeno, utilizando diversas técnicas e abordando os vários aspectos envolvidos: as alterações no comportamento oxirredutor do CeO_2 , as espécies superficiais presentes e as modificações observadas em estudos catalíticos de reações modelo [17,74,75].

Um resumo dos principais trabalhos que tratam das interações MN- CeO_2 , analisando a contribuição associada a cada uma delas, é apresentado a seguir.

3.1.1- Estabilização da dispersão de metais nobres pelo óxido de cério

A interação MN- CeO_2 estabiliza o metal, evitando a sinterização nas condições em que os catalisadores automotivos operam (regime pobre/rico em hidrocarbonetos, temperaturas elevadas de cerca de 800°C).

No caso de Pt- CeO_2 , o efeito é ilustrado na Figura-1.12, onde se apresenta a dispersão metálica em função da temperatura. No suporte Al_2O_3 , o metal se sinteriza substancialmente a temperaturas superiores a 600°C. A adição de CeO_2 proporciona um aumento na dispersão, mesmo para temperaturas entre 700 e 800°C, indicando a existência de uma interação significativa Pt- CeO_2 , provavelmente através da formação de um complexo envolvendo Pt^{2+} - O^{2-} - Ce^{4+} [16, 78]. Assim, a estabilização estrutural da platina pelo CeO_2 é devida a uma interação Pt- CeO_2 mais forte que aquela existente entre Pt e Al_2O_3 .

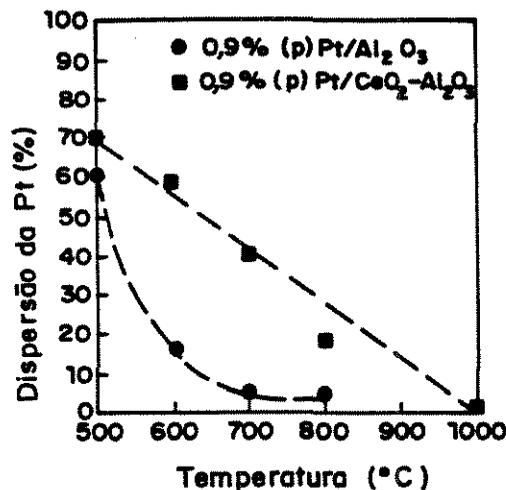


Figura-1.12: Efeito do óxido de cério na dispersão de catalisadores Pt/Al₂O₃ [16].

No caso do ródio, sua desativação na presença de Al₂O₃ é conhecida e associada a uma interação Rh- γ Al₂O₃. A introdução de CeO₂ diminui essa interação, melhorando a estabilidade térmica, a redutibilidade e a atividade do Rh na redução dos compostos NO_x [9].

Segundo Murrell et al. [79], o óxido de cério tem a capacidade de formar complexos superficiais do tipo M-O isolados, no caso de Rh, Pt, Pd e Ir. Essa interação, denominada SOSI (forte interação óxido-suporte), proporciona alta dispersão do metal, mesmo após calcinações a temperaturas elevadas (750°C). Entretanto, ciclos de atmosferas redutora/oxidante a altas temperaturas, como a verificada em escapamento de automóveis, podem ocasionar a destruição dessa complexa superfície. Foi também detectado um efeito SMSI intermediário.

3.1.2- Promoção do caráter oxirredutor do sistema

O cério começa a ter um papel oxirredutor mais efetivo quando analisado em combinação aos metais do grupo da platina. Segundo Harrison et al. [9], os perfis de TPR do CeO₂ são substancialmente alterados pela presença desses elementos, como observado nas Figuras-1.13 e 1.14. Neste caso, tanto o ródio quanto a platina e o paládio promovem, a redução dos oxigênios superficiais.

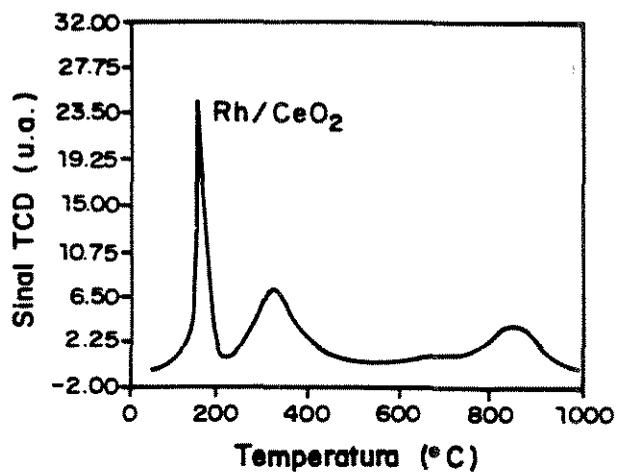


Figura-1.13: Perfil de TPR de catalisadores Rh/CeO₂ [10]

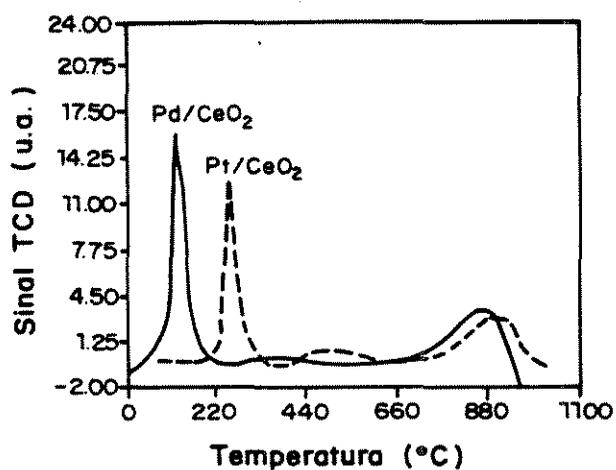


Figura-1.14: Perfil de TPR de catalisadores Pd e Pt/CeO₂ [10]

O pico mais fino é atribuído à redução do metal, o segundo pico à redução da superfície do CeO_2 e o obtido a altas temperaturas à redução do interior do óxido de cério. O ródio foi o que mais promoveu a redução do CeO_2 , e sua presença ocasionou picos atribuídos à redução da superfície maiores que os do volume, enquanto que para o óxido de cério com Pt e Pd, o oposto foi observado. Assim, a "superfície" no caso do ródio é mais "espessa", englobando um conjunto de camadas adjacentes à primeira.

No caso do ródio sobre alumina, observou-se um único pico de redução largo que corresponde à redução do Rh(III) a Rh(0). Isto sugere que a interação entre Rh e alumina é forte, e pode inibir a capacidade redox do ródio. Em contraste, a interação entre o ródio e o óxido de cério mantém o ródio em uma forma redutível.

Yao e Yao [17] obtiveram perfis de TPR mais complexos para amostras de MN- CeO_2 (Figura-1.15), também usando CeO_2 de baixa área específica, provavelmente devido a diferenças no preparo das amostras e na seleção dos precursores empregados. Segundo eles, os picos que aparecem a temperaturas abaixo de 150°C estão associados à redução de óxidos de Pt e Rh suportados. Para temperaturas entre 150 e 500°C nota-se uma multiplicidade de picos, associados ao CeO_2 quando em presença de metais preciosos. Presumiu-se que os ânions oxigênio da superfície do CeO_2 (pico em torno de 500°C) interagem de várias maneiras com o metal nobre, formando espécies de maior ou menor estabilidade. Em regiões de temperaturas mais elevadas (acima de 500°C), a curva de TPR não é afetada pela presença do metal precioso, indicando a ausência de interação de ambos os ânions oxigênio (do interior e o compartilhado) com o metal nobre.

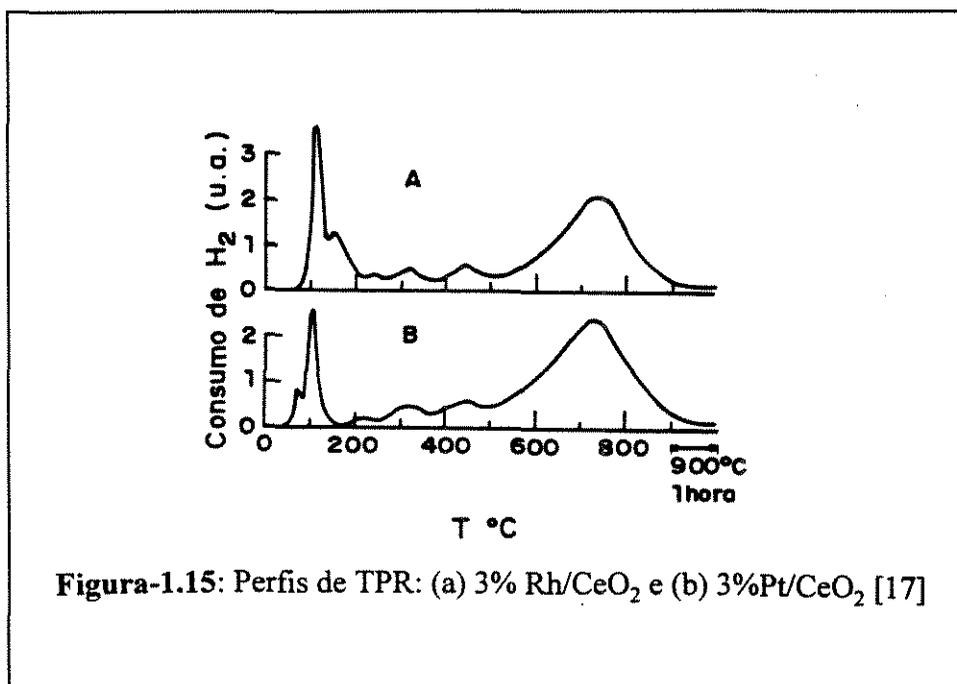
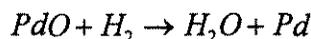
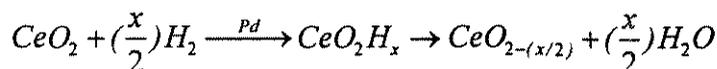


Figura-1.15: Perfis de TPR: (a) 3% Rh/ CeO_2 e (b) 3%Pt/ CeO_2 [17]

Durante os estudos de TPR de sistemas à base de Pd suportado em vários óxidos de terras-raras [80], os consumos de hidrogênio foram sempre muito superiores aos valores teóricos obtidos via estequiometria da reação (principalmente para o CeO_2):



Isto foi interpretado supondo-se que ocorre redução do suporte, de acordo com a reação:



Segundo Fierro et al. [81], a desidratação do CeO_2 ocorre entre 300 e 400°C, mas pode-se esperar que a presença de um metal de transição diminua esta temperatura [17]. A TPR seguiria as seguintes etapas com o aumento da temperatura: (i) redução da interface metal-suporte, (ii) redução da superfície do suporte e (iii) redução do interior do suporte. Foi observado que nos sistemas Pd- CeO_2 e Pd- PrO_x (menos intensamente), os suportes são capazes de consumir H_2 e O_2 em uma velocidade muito maior que a esperada numa simples oxidação/redução do paládio.

3.1.3- Modificações nas propriedades físico-químicas

Muitos estudos de espectroscopia de infravermelho do CO adsorvido em platina mássica ou em platina suportada foram realizados [in 47].

Quando CO é adsorvido em platina, as bandas observadas na faixa de 2040-2100 cm^{-1} correspondem a espécies linearmente adsorvidas, enquanto na região entre 1818 e 1865 cm^{-1} são atribuíveis a espécies adsorvidas em ponte. Esses resultados foram obtidos para vários sistemas, como exemplo, Pt/ TiO_2 , Pt/ SiO_2 , cristais de Pt (111), Pt/ Al_2O_3 e folhas de Pt [in 82].

Um estudo detalhado sobre a adsorção de CO e CO_2 em Pt- CeO_2 foi realizado por Jin et al. [47], utilizando as técnicas de XPS e IR. Em função das alterações observadas nas frequências de absorção de CO que variaram de 2084 a 2060 cm^{-1} , foi proposto uma distribuição heterogênea de CO linearmente adsorvido em platina, em sítios defeituosos. Um pré-tratamento dessa amostra com O_2 acima de 100°C, levou ao aparecimento de uma banda a 2091 cm^{-1} , interpretada como o resultado da formação de espécies CO adsorvidas em Pt, cujo sítio vizinho apresenta um átomo de oxigênio, além de uma nova banda em 2131 cm^{-1} , atribuída à co-adsorção de CO e de um átomo de oxigênio, no mesmo átomo de platina.

A adsorção de CO_2 em Pt- CeO_2 , à temperatura ambiente, resultou no aparecimento de uma banda a 2065 cm^{-1} atribuída a espécies CO adsorvidas em um átomo de platina, num sítio defeituoso. A intensidade da banda de CO resultante da adsorção de CO_2 , mostrou-se sensível ao pré-tratamento da amostra, sendo completamente suprimida por uma pré-oxidação e majorada por uma pré-redução. As vacâncias de oxigênio na rede cristalina do CeO_2 , na vizinhança das partículas de platina, seriam responsáveis pela formação de CO a partir de CO_2 .

No caso de catalisadores à base de paládio, trabalhos envolvendo a utilização da espectroscopia de infravermelho para o estudo da adsorção do CO foram discutidos por

Savel'eva et al. [83]. Para Pd/Al₂O₃, os espectros obtidos a 25°C denotam bandas de carbonilas lineares (2120 cm⁻¹) e carbonilas ponte (1980cm⁻¹), com pequenos ombros a 2080 e 1920 cm⁻¹, respectivamente. A posição e a intensidade das bandas praticamente não mudaram após pressurização com CO (2-3 Pa) para um tempo de contato de 48h. Surgiram, porém, bandas fracas a 1360, 1450, 1520, 1590 e 1640 cm⁻¹ resultantes da formação de CCS (estruturas carbonato-carboxilato) sobre o suporte. Aumentando-se a temperatura, diminuiu-se a intensidade das bandas de complexos de CO com Pd (linear e ponte), observando-se, praticamente, o desaparecimento das bandas a 2120 cm⁻¹ para 100°C, 2080 cm⁻¹ para 320°C e 1980 e 1920 cm⁻¹ para 500°C.

Antes da introdução do cério nesse sistema, os autores analisaram o comportamento do catalisador Ce/Al₂O₃. Nesse caso, após adsorção do CO a 25°C, foram observadas fortes bandas de espécies carbonato a 1230, 1450 e 1650 cm⁻¹. Para temperaturas de adsorção superiores a 200 °C, formaram-se espécies CCS (1230, 1385,1450, 1560, 1600 e 1640 cm⁻¹).

O espectro da adsorção do CO a 25°C para o sistema Pd-Ce/Al₂O₃ foi diferente do anterior, devido à ausência da banda a 2120 cm⁻¹, atribuída à redução do Pd, ao seu estado metálico. Além das bandas a 2090 e 1960 cm⁻¹ que acompanham a formação de complexos com Pd⁰ (linear e ponte), também apareceram bandas a 1230, 1360, 1530 e 1590 cm⁻¹, enquanto bandas intensas de CCS foram observadas a 1450 e 1650 cm⁻¹. Aumentando-se a temperatura acima de 100 °C, observou-se uma diminuição gradual da intensidade da banda a 2090 cm⁻¹ e o aparecimento de uma banda de baixa frequência a 2060 cm⁻¹, além do deslocamento da banda a 1960 cm⁻¹ para a região de baixa frequência (Tads = 100°C →1940, 200°C→1900, 400°C→1900-1860cm⁻¹). Foi também observado um aumento na intensidade das bandas CCS, que têm uma estabilidade térmica próxima às das correspondentes estruturas em Ce/Al₂O₃.

Assim, a introdução de Ce no sistema Pd/Al₂O₃ reduziu a estabilidade térmica dos complexos que o CO forma com o Pd (de 50 a 100°C) e, sem mudar a natureza dos complexos formados com o suporte, tornou-os mais similares, em termos de sua estabilidade térmica, aos do catalisador Ce/Al₂O₃.

No caso do sistema Pd-CeO₂, Duplan e Praliaud [84] verificaram que os resultados de espectroscopia de infravermelho permitem distinguir o CO adsorvido no metal do CO adsorvido no CeO₂, uma vez que as faixas de adsorção são claramente diferentes, ao redor de 2000-1800 cm⁻¹ e 1650-1100 cm⁻¹, respectivamente. Segundo estes autores, o caso do paládio suportado em CeO₂ é, entretanto, mais complexo que o da platina, pois para o paládio a contribuição de espécies monóxido de carbono multiplamente ligadas não é desprezível.

Alguns resultados de XPS e DRX, para paládio metálico, óxido de paládio e Pd suportado em CeO₂ e alumina, foram obtidos por Shyu et al. [74]. Esses autores caracterizaram mudanças químicas e estruturais ocasionadas pela interação entre Pd, cério e alumina, sob condições oxidantes e redutoras, em catalisadores de Pd-Al₂O₃ e também de Pd-CeO₂. A tabela-1.5 apresenta os resultados de XPS obtidos para algumas das amostras estudadas.

Tabela-1.5: Resultados de XPS para lâmina de Pd, PdO, Pd/Al₂O₃ e Pd/CeO₂ [74]

Amostra	Pré-tratamentos	Pd 3d5/2 (eV)	Fases
lâmina de Pd	limpeza por jato	334,9	Pd°
PdO	nenhum	336,8	PdO
6,8%Pd/Al ₂ O ₃	1. calcinação (800°C)	337,1	PdO
	2. redução (500°C)	334,9	Pd°
	3. redução(920°C) e exposição ao ar	335,0	Pd°
0,6%Pd/CeO ₂	1. calcinação(800°C)	336,9	PdO
	2. redução (500°C)	335,1	Pd°
	3. redução (920°C) e exposição ao ar	337,0	PdO

Os resultados indicaram que o cério promove a oxidação do paládio (de Pd° a PdO), na presença de ar, para sistemas Pd/CeO₂, fato este não observado no caso de paládio suportado em alumina. Tais observações vieram a reforçar as hipóteses de Sass et al. [85] e de outros pesquisadores sobre a presença de espécies oxigênio ativas na superfície do catalisador.

3.2- Determinação da Dispersão da Fase Metálica em Sistemas MN-CeO₂

A determinação da dispersão da fase metálica é fundamental no campo das reações catalíticas em metais suportados. A medida desse parâmetro necessita de uma adsorção exclusiva ou predominante na superfície metálica e a quimissorção de H₂, CO ou O₂ tem sido a técnica mais frequentemente utilizada [86]. No caso de catalisadores de metais nobres suportados, a quimissorção de H₂ é, geralmente, a mais aplicada. Entretanto, o paládio diferencia-se dos outros metais nobres na interação com o hidrogênio, pois além da quimissorção, ele absorve hidrogênio em seu interior [87]. Essa absorção interfere com a quimissorção e pode causar erro na determinação dos parâmetros desejados. Segundo Anderson-Pratt [86], a melhor opção para se contornar o problema é trabalhar sob condições onde a absorção de H₂ seja desprezível. A 70°C e numa pressão de H₂ de 133 Pa a concentração de equilíbrio do H₂ absorvido não ultrapassa 0,2 átomos % e atende a maioria dos casos, mesmo quando se tem baixas dispersões de Pd (em torno de 0,05).

Para catalisadores suportados pode ocorrer, ainda, outro problema. Existe a possibilidade de haver adsorção de H₂ também no suporte, de dois modos: pode-se ter um componente de adsorção intrínseca (adsorção no suporte que ocorre mesmo na ausência do componente metálico) e pode-se ter um componente "spillover", ou seja, relativo à transferência difusiva de átomos ou moléculas adsorvidas, inicialmente, no metal, para a superfície do suporte.

No caso de catalisadores a base de Pd-CeO₂, além da dificuldade resultante do metal em estudo ser o paládio, o CeO₂ se enquadra na categoria de suportes descrita acima, interagindo com o H₂ e também com outras moléculas sonda como o CO, formando espécies carbonatos, bicarbonatos e espécies formiato [47,83] que variam com o grau de desidroxilação e com o estado de redução superficial [41,42]. A interação com moléculas de oxigênio também ocorre e depende do estado inicial da superfície e do pré-tratamento efetuado no CeO₂, formando espécies peróxido (O₂²⁻) e superóxido (O₂⁻) [39,43]. Diante disso, a quimissorção de moléculas sonda tornou-se inviável na determinação da dispersão desses catalisadores.

A microscopia eletrônica de transmissão (TEM) é uma técnica adequada para a medida do tamanho de partículas metálicas. No caso de uma distribuição homogênea de tamanho de partícula, os valores de áreas metálicas deduzidas de medidas de TEM, geralmente concordam com os obtidos segundo a técnica de quimissorção. Contudo, para sistemas onde o número atômico do suporte é próximo ao do metal suportado, o contraste é frequentemente muito fraco para permitir a detecção de partículas altamente dispersas; além disso, a ocorrência de cristalitos metálicos encapsulados pelo suporte invalida a medida. Por esses motivos, a utilização de TEM para o sistema Pd-CeO₂ não é indicado.

Outros métodos foram propostos de forma a tornar viável a determinação da dispersão em sistemas MN-CeO₂. Por exemplo, o trabalho de Primet e colaboradores [27] propõe uma nova técnica usando a quimissorção do CO associada à análises de espectroscopia de infravermelho, de forma a distinguir o CO adsorvido no metal do CO adsorvido no suporte (no caso do CeO₂, formando carbonatos), que ocorrem entre 2100 e 1800 cm⁻¹ e entre 1470 e 1370 cm⁻¹, respectivamente. Os espectros de IV de monóxido de carbono adsorvido em amostras contendo platina exibem bandas de CO próximas a 2070 e 1850 cm⁻¹. A primeira ligação é atribuída ao CO linearmente adsorvido na superfície do átomo de platina e a segunda é associada ao CO multiplamente coordenado. A última vibração contribui com apenas 5% da absorção global e é normalmente desprezada, ou seja, somente a banda devido a espécie linear é considerada. Os autores mostraram que existe uma relação linear entre a densidade ótica da banda de CO linearmente adsorvido em platina e a área metálica acessível. Os valores de densidade ótica são obtidos pela integração da banda de CO linearmente adsorvido e a área metálica por medidas de quimissorção de H₂ e O₂. O gráfico obtido, segundo os autores, também se aplica para o sistema Pt-CeO₂. Duplan e Praliaud [26] analisam a viabilidade desta técnica utilizando-se catalisadores de Pd-CeO₂. Neste caso, a espectroscopia de infravermelho do CO adsorvido também permite distinguir o CO adsorvido no metal do CO adsorvido no óxido de cério, uma vez que as respectivas bandas ocorrem em faixas de absorção nitidamente diferentes: ao redor de 2000 a 1800 cm⁻¹ e 1650 a 1100 cm⁻¹, respectivamente. Surgiram, entretanto, complicações pelo fato de se ter uma contribuição significativa das bandas de CO multiplamente coordenadas quando se tem paládio e que, no caso da platina, eram praticamente desprezíveis, dificultando a extensão do método anterior para sistemas de paládio suportado em óxido de cério.

Na ausência de uma técnica realmente confiável e disponível, optou-se por suprimir a determinação da dispersão do rol das técnicas utilizadas na caracterização dos catalisadores à base de Pd-CeO₂.

3.3 - Desempenho Catalítico na Oxidação Total do Metano [88,89]

Atualmente, o gás natural tem atraído a atenção como um possível combustível alternativo para veículos automotivos. Ele apresenta vantagens em relação aos combustíveis tradicionais, tanto em termos técnico quanto econômico e ambiental.

Os benefícios ambientais da utilização do gás natural incluem uma reatividade fotoquímica extremamente baixa, reduzida emissão de CO após a partida, e ausência completa de emissões evaporativas. Além disso, o baixo conteúdo de carbono do metano reduz consideravelmente as emissões de CO₂, um dos gases que promove o efeito estufa. Porém, emissões de metano não convertido representam uma preocupação futura óbvia caso se adote o gás natural como combustível, afinal trata-se de um gás que também favorece a ocorrência do efeito estufa.

Testes de emissões veiculares conduzidos em laboratórios de pesquisa [in 88], utilizando motores à gasolina convertidos para operarem com gás natural, mostraram que o catalisador automotivo comercial, usado no controle de poluição de veículos a gasolina, apresentava um baixo desempenho na conversão do metano. Isso porque o metano, dentre todos os hidrocarbonetos, é o mais difícil de se oxidar. A energia de ligação C-H do metano é de 435 kJ/mol, enquanto que a de uma ligação C-C, em hidrocarbonetos superiores encontra-se entre 300 e 350 kJ/mol. Essa estabilidade da molécula de metano acarreta temperaturas de combustão superiores às de outros alcanos.

Os catalisadores normalmente utilizados para essa reação são os óxidos de metais de transição e os metais nobres. Os primeiros, no entanto, são pouco ativos a baixas temperaturas. Os metais nobres são, ao contrário, ativos a baixas temperaturas, seja na forma mássica ou na forma suportada. Esses metais (M) têm a propriedade de quimissorver dissociativamente o oxigênio, levando à formação de espécies superficiais M-O, onde o oxigênio é particularmente reativo. Os mais utilizados são a platina e o paládio suportados em alumina. A atividade desses catalisadores, no entanto, diminui com o tempo. Os catalisadores de oxidação do metano trabalham a temperaturas elevadas e na presença de vapor d'água. Nessas condições, a queda de atividade pode ser devida à: (i) sinterização das partículas metálicas, conduzindo a uma diminuição do número de centros ativos superficiais, (ii) sinterização do suporte, favorecendo a coalescência de partículas metálicas e, conseqüentemente, participando da sinterização da fase ativa, (iii) um encapsulamento das partículas metálicas pelo suporte e (iv) uma perda de fase ativa pela volatilização ou pela reação com o suporte [89].

3.3.1 - Um provável mecanismo

Os mais diversos tipos de suportes têm sido utilizados nos muitos estudos sobre a oxidação do metano [89, 91-93].

Baldwin e Burch [94] observaram que na combustão do metano em catalisadores de paládio suportado, a atividade aumenta muito após o aquecimento na mistura reacional 1% CH₄ em ar. As constantes de velocidade (por unidade de área) chegaram a aumentar duas ordens de grandeza após o referido tratamento. Os autores demonstram que o aumento na atividade tem um efeito permanente. Além disso, catalisadores de paládio suportados em δ -alumina mostraram-se mais ativos que os suportados em γ -alumina, preparados de maneira

equivalente. Foi demonstrado, teórica e experimentalmente, que a elevação da temperatura no leito catalítico, ou problemas difusionais, não explicam esse comportamento anômalo.

O efeito da natureza dos vários sais de paládio precursores e dos diferentes suportes, no desempenho dos catalisadores também foram estudados [95]. O suporte e o sal precursor utilizados afetaram o comportamento catalítico, mas não constituíram o principal motivo da majoração verificada na atividade dos catalisadores. Catalisadores suportados em sílica apresentam alta atividade, mas em períodos curtos (minutos ou horas) enquanto que sobre alumina a atividade foi prolongada (até 8 dias). Foram estudados muitos fatores que poderiam ser responsáveis pela alta atividade observada, como por exemplo, modificações estruturais e texturais, depósitos de carbono, etc. Segundo os autores, a reconstrução de cristalitos de óxido de paládio poderia ocasionar o comportamento observado. Aparentemente, apenas uma pequena fração da superfície do paládio seria ativa para a combustão do metano.

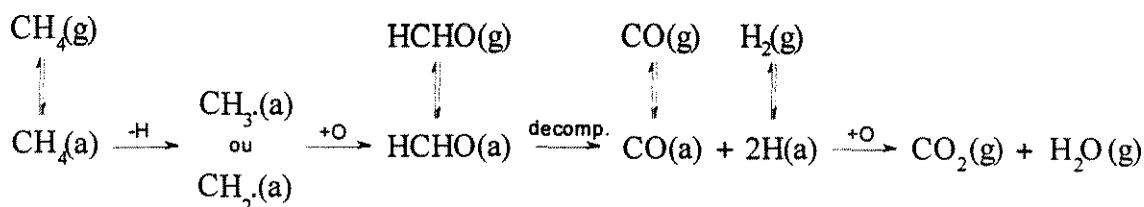
Briot [89], estudando a combustão do metano sobre metais nobres, definiu três estados diferentes para os catalisadores estudados. O estado I refere-se ao catalisador original, reduzido sob hidrogênio a 500°C (estado de referência) e que, depois de um resfriamento sob N₂, é colocado sob fluxo reacional a 250°C e, paulatinamente, levado a 600°C com acréscimos de 50°C de um patamar a outro. O estado II é alcançado após envelhecimento do catalisador a 600°C sob fluxo reacional. No estado III, o catalisador reduzido foi pré-tratado a 1100°C em mistura estequiométrica (9% CH₄ em ar, durante 24 h), e colocado sob fluxo de N₂ à mesma temperatura.

Para Pd em γ -alumina, os autores observaram que o estado II foi mais ativo que o estado I, sendo, esse aumento de atividade, acompanhado de uma redução da energia aparente de ativação de 100 para 70 kJ/mol. A atividade por átomo superficial de Pd aumentou com a passagem do estado I para o estado II, ocorrendo, ao mesmo tempo, a sinterização das partículas metálicas. Segundo os autores, duas hipóteses são possíveis: a atividade por átomo superficial aumentou com o tamanho das partículas metálicas, e/ou o aumento de atividade no estado II está ligado à criação de sítios mais ativos, devido ao aquecimento a 600°C sob mistura reacional.

A reação de oxidação do metano foi considerada uma reação sensível à estrutura. O comportamento catalítico do paládio dependeu da temperatura de reação: a baixa temperatura, o paládio encontrava-se na forma metálica e a conversão era estável no tempo; a alta temperatura, o Pd estava na forma de PdO mássico e a atividade continuou estável. Numa faixa de temperatura intermediária, a atividade catalítica é instável, devido à formação progressiva de PdO [89].

Oh et al. [88] também contribuíram com esse assunto, realizando um estudo da oxidação do metano em catalisadores de metais nobres (Pt, Pd e Rh) suportados em alumina. Sob condições oxidantes, todos os catalisadores promoveram a oxidação total do metano, ou seja, apenas CO₂ e H₂O foram formados, com a atividade obedecendo a ordem Pd-Al₂O₃ > Rh-Al₂O₃ > Pt-Al₂O₃. Sob condições redutoras, a oxidação do metano produziu uma quantidade significativa de CO e H₂, como produtos de reações parciais. Nesse caso, a atividade seguiu a ordem: Pd-Al₂O₃ > Rh-Al₂O₃ > Pt-Al₂O₃, enquanto a tendência a formar CO obedeceu a sequência: Rh-Al₂O₃ > Pd-Al₂O₃ > Pt-Al₂O₃.

O mecanismo detalhado da oxidação do metano em metais nobres não é ainda bem entendido. Experimentos de quimissorção de metano e de metano marcado com deutério [in 86] têm mostrado que a quimissorção do CH₄ em metais nobres envolve sua dissociação a radicais metila ou metileno adsorvidos, como resultado da remoção de átomos de hidrogênio do átomo de carbono. Foi proposta uma subsequente interação desses radicais com o oxigênio adsorvido, levando a uma oxidação direta a CO₂ e H₂O, ou à formação de formaldeído quimissorvido, via intermediários metóxido, peróxido de metila ou óxido de metileno. Estudos recentes sobre a oxidação do formaldeído em Pt [in 86] mostraram que a reação de oxidação envolve a dissociação do formaldeído adsorvido, formando espécies CO e H adsorvidos. Essas espécies, ou se desorvem como CO e H₂, ou reagem com o oxigênio adsorvido para produzirem CO₂ e H₂O, dependendo da estequiometria da mistura de gases reagentes. Com base nessas informações, Oh et al. [88] propuseram o seguinte mecanismo para a oxidação do metano:



Esse mecanismo é consistente com a formação de CO, CO₂, H₂ e H₂O como produtos da oxidação do metano sob condições redutoras. O balanço material, no entanto, indicou que não houve a formação de uma quantidade significativa de formaldeído gasoso. Provavelmente, o intermediário superficial que leva ao formaldeído, uma vez formado, pode rapidamente se decompor a CO(a) e H(a), ao invés de se desorver na forma gasosa como molécula de formaldeído.

3.3.2 - Efeito da adição de CeO₂ sobre as propriedades catalíticas

Segundo Oh et al. [88], a introdução de CeO₂ como aditivo de catalisadores à base de Pt, Pd e Rh suportados em Al₂O₃, mostrou que, sob condições oxidantes, todos os catalisadores dopados promoveram a combustão total do metano a CO₂ e H₂O. A atividade de oxidação do metano obedeceu à sequência Rh>Pd≈Pt. Sob condições redutoras, a adição de CeO₂ aos catalisadores Pd-Al₂O₃ e Pt-Al₂O₃ praticamente suprimiu a formação de produtos devido à oxidação parcial (formação de CO). No caso de Rh-Al₂O₃, a presença de óxido de cério não alterou a oxidação do metano. Os autores interpretaram os resultados considerando que o estado de oxidação da superfície do Rh-Al₂O₃ muda prontamente em função de mudanças no meio gasoso, para temperaturas acima de 200°C, ou seja, nesse caso a estequiometria da mistura de gases reagentes influenciaria o comportamento catalítico desse catalisador.

A supressão da formação de CO em Pd-Al₂O₃ e Pt-Al₂O₃ poderia ser explicada considerando-se que o CO (formado pela oxidação parcial do metano), quando adsorvido em metal nobre, reage prontamente com os oxigênios superficiais, oriundos de partículas vizinhas de CeO₂, produzindo CO₂. Nesse caso, o limitado fornecimento de O₂ na alimentação seria consumido pelo CO preferencialmente ao CH₄, resultando em níveis relativamente mais baixos de conversão de CH₄ sob condições redutoras.

4. CONCLUSÕES

O óxido de cério apresenta propriedades particulares importantes, que estão diretamente relacionadas ao seu emprego como aditivo em catalisadores automotivos.

No caso de suas propriedades oxirredutoras, a maioria dos trabalhos realizados tratam da redução do óxido de cério de baixa área específica pela técnica de TPR, cujo perfil é caracterizado por duas etapas distintas: a redução da superfície (pico a aproximadamente 500°C), e a redução do volume (iniciada por volta de 630°C). Para o CeO_2 de elevada área específica, as poucas referências existentes mostram um perfil de redução similar ao caso anterior, porém um pouco mais complexo, devido à presença de um pico negativo a 550°C. Esse pico tem sido atribuído a fatores diversos como, por exemplo, a eliminação de espécies adsorvidas (CO_2 e CO), a decomposição e/ou redução de carbonatos do interior das partículas, ou ainda, a liberação de H_2 estocado.

O fenômeno de estocagem de hidrogênio foi associado à incorporação do H_2 principalmente no interior do CeO_2 , ocasionando a formação de um "bronze" ($\text{CeO}_2\text{H}_{0,17}$). Propôs-se também que essa estocagem ocorreria preferencialmente a nível superficial, através da formação de OH pela adsorção dissociativa do hidrogênio. Embora aparentemente se trate de um fenômeno superficial, não há evidências conclusivas quanto ao mecanismo que o rege.

A presença de espécies adsorvidas no CeO_2 está diretamente relacionada à sua alta afinidade pelo CO_2 atmosférico. Estudos espectroscópicos revelaram que a adsorção de CO e CO_2 em óxido de cério pode levar à formação de vários tipos de espécies adsorvidas na superfície, como carbonatos e espécies carboxílicas inorgânicas, algumas destas estáveis mesmo após tratamentos de dessorção à 400°C, sob vácuo. Neste contexto, parece interessante o desenvolvimento de estudos semelhantes envolvendo o CeO_2 de elevada área específica, onde esse tipo de adsorção deve ser ainda mais pronunciado.

Outro aspecto importante, que tem sido objeto de poucos estudos é o da reatividade de espécies oxigênio superficiais. Para óxidos de metais alcalinos e alcalino-terrosos vários trabalhos confirmam a importância das espécies do tipo O^- , que constituem a rede cristalina do catalisador, para reações de ativação do metano. Já no caso dos lantanídeos, a adsorção de moléculas de O_2 em CeO_2 , revelou a diversidade de espécies oxigênio superficiais, do tipo peróxidos e superóxidos. Essas espécies, ditas ativas, aparentemente participam de algumas reações catalíticas, porém ainda não há um consenso quanto à natureza e à atuação catalítica das mesmas.

Da mesma forma, são poucos os estudos relacionados à influência de aditivos sobre as propriedades do óxido de cério de elevada área específica. Na maioria dos trabalhos, o objetivo se concentra na análise da influência de aditivos sobre as propriedades catalíticas do CeO_2 de baixa área específica. A adição de Na altera o comportamento catalítico do óxido de cério, aumentando sensivelmente a seletividade a C_2 na reação de ODM. Dois aspectos têm sido relacionados à introdução de sódio: um bloqueio físico de parte da superfície do CeO_2 ,

impedindo uma oxidação imediata dos radicais metila, e a formação de sítios Na^+O^- que participariam na formação desses radicais, contribuindo para o aumento dos produtos C_2 .

Existem também alguns estudos sobre o caráter ácido-básico do CeO_2 . Dentre todos os óxidos de terras-raras, o de cério revelou-se como um dos menos básicos, apresentando sítios ácidos muito fortes. Essa característica tem sido analisada no estudo de reações de transformação do isopropanol, onde a desidrogenação ocorre a temperaturas superiores a 150°C , enquanto a desidratação inicia-se por volta de 300°C . Em CeO_2 dopado com íons sódio, a desidratação do isopropanol é suprimida, ao passo que a reação de desidrogenação não é afetada. Não foram encontrados estudos envolvendo reações de transformação do etanol sobre CeO_2 , que podem ser interessantes, pois além das informações relativas a acidez do CeO_2 , permitiriam uma avaliação do comportamento catalítico do óxido de cério nessas reações, importantes pelo fato do etanol ser um combustível alternativo nacional e um aditivo da gasolina brasileira (teor médio de 20%).

O óxido de cério empregado na formulação de catalisadores como suporte ou aditivo, pode interagir com o metal nobre (MN), modificando as propriedades da fase ativa do sistema, através da formação de complexos superficiais do tipo MN-O isolados, com metais como o ródio, a platina, o paládio e o irídio.

Em tais condições, ou seja, na presença de um metal nobre, o CeO_2 tem propriedades oxirredutoras mais efetivas. Os perfis de TPR são significativamente alterados, ficando nítida a promoção da redução do óxido de cério pelo metal.

Com relação à textura, a determinação da área superficial metálica de sistemas MN- CeO_2 é complexa. Nesses casos, observa-se uma importante interação entre o CeO_2 e moléculas sonda como o H_2 , o CO e o O_2 , o que inviabiliza o uso da técnica de quimissorção, frequentemente empregada na avaliação da dispersão. Outras técnicas mais sofisticadas têm sido propostas, porém nenhuma delas mostrou-se completamente satisfatória para tal determinação.

A participação de espécies oxigênio superficiais também é observada em sistemas metálicos. A presença de cério em catalisadores à base de MN- Al_2O_3 , mesmo sob condições redutoras, evita a formação de CO, promovendo a oxidação total do metano a CO_2 .

Assim, embora a interação entre o óxido de cério e um metal nobre seja significativa, não há um consenso de como a mesma se processa e, em particular, se o fenômeno SMSI existe ou não nestes casos. A utilização do paládio também tem levado a um comportamento diferente do observado com a platina, sem que haja uma explicação satisfatória para este fenômeno.

Deve-se ressaltar que, dentro do contexto dos catalisadores automotivos, uma das características mais importantes do óxido de cério diz respeito ao seu comportamento oxirredutor. A literatura apresenta vários trabalhos sobre o referido assunto, os quais utilizam a TPR como ferramenta principal. Verificam-se, contudo, diferenças importantes nos perfis de redução obtidos, seja para sistemas envolvendo apenas CeO_2 , seja para sistemas do tipo MN- CeO_2 . Essas disparidades, na maioria das vezes, são atribuídas às diferentes condições de preparo dos catalisadores. Embora se reconheça a importância dos parâmetros de preparação sobre a morfologia destes catalisadores, o uso da técnica de TPR pode levar a conclusões

equivocadas se, por exemplo, outras espécies se reduzirem concomitantemente à redução do CeO_2 . Nota-se, portanto, a necessidade de se realizar estudos que determinem os limites de aplicabilidade desta técnica no caso de sistemas à base de CeO_2 , particularmente os de elevada área específica, que podem sofrer importantes modificações texturais, após tratamentos térmicos a temperaturas acima de 500°C

5- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Walsh, M.P., *Platinum Metals Rev.*, 36, 3, 126-134 (1992).
2. Chiron, M., "Catalysis and Automotive Pollution Control", Ed. A. Crucq e A. Frennet, Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam, 1 (1987).
3. Impens, R., "Catalysis and Automotive Pollution Control", Ed. A. Crucq e A. Frennet, Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam, 11 (1987).
4. Taschner, K. "Catalysis and Automotive Pollution Control II", Ed. A. Crucq, Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam, 17 (1991).
5. Walsh, M.P., *Platinum Metals Rev.*, 33, 4, 194-212 (1989).
6. Tarnner, R.L.; Miguel, A.H.; Andrade, J.B.; Gaffney, J.S. e Streit, G.E., *Environ. Sci. Technol.*, 22, 1026-1034 (1988).
7. Miguel, A.H. e Andrade, J.B., *J. Braz. Chem. Soc.*, 1, 3, 124-127 (1990).
8. Pereira, R. e Takemoto, R., *Revista de Química Industrial*, 57, 676, 8 (1989).
9. Searles, R.A., *Platinum Metals Rev.*, 32, 3, 123-129 (1988).
10. Harrison, B.; Diwell, A.F. e Hallett, C., *Platinum Metals Rev.*, 32, 2, 73-83 (1988).
11. Funabiki, M.; Yamada, T. e Kayano, K., *Catal. Today*, 10, 33-43 (1991).
12. Truex, T.J.; Searles, R.A. e Sun, D.C., *Platinum Metals Rev.*, 36, 1, 2-11 (1992).
13. Cooper, B.J.; Evans, W.D.J. e Harrison, B. "Catalysis and Automotive Pollution Control", Ed. A. Crucq e A. Frennet, Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam, 117 (1987).
14. Publ. Técnica Newtechnos Catalisadores Automotivos Ltda., "Laboratório de Emissões Veiculares" (1992).
15. Kubsh, J.E.; Rieck, J.S. e Spencer, N.D., "Catalysis and Automotive Pollution Control II", Ed. A. Crucq, Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam, 125-138 (1991).
16. Diwell, A.F.; Rajaram, R.R.; Shaw, H.A. e Truex, T.J., "Catalysis and Automotive Pollution Control II", Ed. A. Crucq, Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam, 139-152 (1991).
17. Yao, H.C. e Yao, Y.F., *J. Catal.*, 86, 254-265 (1984).
18. Loof, P.; Kasemo, B.; Anderson, S. e Frestad, A., *J. Catal.*, 130, 181-191 (1991).
19. Loof, P.; Kasemo, B.; Keck, K.E., *J. Catal.*, 118, 339-348 (1989).
20. Yao, Y.F., *J. Catal.*, 152, 87 (1984).

21. Laachir, A. - "Etude des Propriétés Redox et Catalytiques de la Cérine - Influence du Rhodium" - Tese de Doutorado - Univ. Claude Bernard - Lyon I, França (1991).
22. Rosynek, M.P., *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 16, 1, 111 (1977).
23. Eyring, L., "Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths", Ed. K.A.Gschneidner Jr. and L.Eyring, North-Holland Publishing Company, vol. 27 (1979).
24. Topp, N.E., "The Chemistry of Rare Earth Elements", Elsevier Publishing Company, Amsterdam (1965).
25. Perrichon, V.; Laachir, A.; Bergeret, G.; Fréty, R.; Tournayan, L. e Touret, O., *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 90 (1994).
26. Duplan, J.L. e Praliaud, H., *Appl. Catal.*, 58, 175 (1990).
27. Primet, M.; Azhar, M.; Fréty, R. e Guenin, M., *Applied Catal.*, 59, 153 (1990).
28. Johnson, M.F.L. e Mooi, T., *J. Catal.*, 45, 41 (1976).
29. Nunan, J.G.; Robota, H.J.; Cohn, M.J. e Bradley, S.A., *J. Catal.*, 13, 309-324 (1992).
30. Bernal, S.; Calvino, J.J.; Cifredo, G.A.; Gatica, J.M.; Omil, J.A.P. e Pintado, J.M., *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 89, 18, 3499-3505 (1993).
31. Fierro, J.G.L.; Soria, J.; Sanz e Rojo, J.M., *J. Solid State Chem.*, 154, 66 (1987).
32. Bernal, S.; Botana, F.J.; Garcia, R.; Kang, Z.; Lopez, M.L.; Pan, M.; Ramirez, F. e Rodriguez-Izquierdo, J.M., *Catal. Today*, 653, 2 (1988).
33. Laachir, A.; Perrichon, E V.; Badri, A.; Lamotte, J.; Catherine, E.; Lavalley, J.C.; El Fallah, J.; Hilaire, L.; le Normand, F.; Quéméré, E.; Sauvion, G.N. e Touret, O., *J. Chem. Soc. Faraday Trans.I*, 87, 1601 (1991).
34. Oh, S.H. e Eickel, C.C., *J. Catal.*, 112, 543 (1988).
35. Barrault, J.; Allouche, A.; Paul-Boncour, V.; Hilaire, L. e Percheron-Guegan, A., *Appl. Catal.*, 46, 269 (1989).
36. Otsuka, K., Hatano, M. e Morikawa, A., *J. Catal.*, 79, 493 (1983).
37. Badri, A.; Lamotte, J. e Lavalley, J.C., Relatório Interno, Laboratoire de Catalyse et Spectrochimie, Caen, França (1990).
38. Tournayan, L.; Marcílio, N.R. e Fréty, R., *Appl. Catal.*, 78, 31 (1991).
39. Li, C.; Domen, K.; Maruya, K. e Onishi, T., *J. Am. Chem. Soc.*, 7683, 111 (1989).
40. Laachir, A.; Perrichon, V.; Fréty, R. e Tournayan, L., Relatório Interno - IRC/CNRS-França, 20/07/1989.
41. Li, C.; Sakata, Y.; Arai, T.; Domen, K.; Maruya, K. e Onishi, T., *J. Chem. Soc., Faraday Trans.I*, 85, 4, 929-943 (1989).
42. Li, C.; Sakata, Y.; Arai, T.; Domen, K.; Maruya, K. e Onishi, T., *J. Chem. Soc., Faraday Trans.I*, 85, 6, 1451-1461 (1989).
43. Li, C.; Domen, K.; Maruya, K. e Onishi, T.; *J.Catal.*, 123, 436-442 (1990).
44. Li, C.; Xin, Q. e Guo, X., *Catal. Letters*, 12, 297-306 (1992).

45. Topchieva, K.V.; Spiridonov e S.E.; Loginov, A.Y., *Russ. J. Phys. Chem.*, 60, 239-242 (1986).
46. Kung, M.C. e Kung, H.H., *Catal. Rev.- Sci. Eng.*, 27, 425 (1985).
47. Jin, T.; Zhou, Y.; Mains, G.J. e White, J.M., *J. Phys. Chem.*, 91, 5931-5937 (1987).
48. Jin, T.; Okuhara, T.; Mains, G.J. e White, J.M., *J. Phys. Chem.*, 91, 12, 3310-3315 (1987).
49. Choudhary, V.R. e Rane, V.H., *J. Catal.*, 130, 411-422 (1991).
50. Barbier Jr., J.; Marsollier, F. e Duprez, D., *Appl. Catal.*, 90, 11-23 (1992).
51. Morales, E. e Lunsford, J.H., *J. Catal.*, 118, 255 (1989).
52. Korf, S.J.; Roos, J.A.; Veltman, L.J.; Van Ommen, J.G. e Ross, J.R.H., *Appl. Catal.*, 52, 131 (1989).
53. Swann, H.M.; Toebes, A.; Seshan, K.; Van Ommen, J.G. e Ross, J.R.H., *Catal. Today*, 13, 629 (1992).
54. Kennedy, E.M. e Cant, N.W., *Appl. Catal.*, 75, 321, (1991).
55. Tong, Y.; Rosynek, M.P. e Lunsford, J. *Catal.*, 126, 291-298 (1990).
56. Tong, Y.; Rosynek, M.P. e Lunsford, J.H., *J. Phys. Chem.*, 93, 2896 (1989).
57. Kennedy, E.M. e Cant, N.W., *Appl. Catal.*, 87, 171, (1992).
58. Amenomiya, Y.; Birss, V.I.; Goledzinowski, M.; Galuszka, J. e Sanger, A.R., *Catal. Rev.- Sci. Eng.*, 32, 3, 163-227 (1990).
59. Yates, D.J.C. e Zlotin, N.E., *J. Catal.*, 111, 317 (1988).
60. Driscoll, D.J. e Lunsford, J.H., *J. Phys. Chem.*, 89, 4415 (1985).
61. Ito, T.; Wang, J.; Lin, C. e Lunsford, J.H., *J. Am. Chem Soc.*, 107, 5062 (1985).
62. Lin, C.; Campbell, K.D.; Wang, J. e Lunsford, J.H., *J. Phys. Chem.*, 90, 534 (1986).
63. Wang, J. e Lunsford, J.H., *J. Phys. Chem.*, 90, 3890 (1986).
64. Deo, A.V. e Dalla Lana, I.G., *J. Phys. Chem.*, 73, 716 (1969).
65. Deo, A.V.; Chuang, T.T. e Dalla Lana, I.G., *J. Phys. Chem.*, 75, 2, 234-239 (1971).
66. Fahim, R.B.; Zaki, M.I. e Gabr, R.M. *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, 30, 535-546 (1980).
67. Zaki, M.I. e Sheppard, I., *J. Catal.*, 80, 114-122 (1983).
68. Zaki, M.I.; Hussein, G.A.M.; El-Ammawy, H.A.; Mansour, S.A.A.; Polz, J. e Knözinger, H., *J. Mol. Catal.*, 57, 367-378 (1990).
69. Guimarães, P.R.B., "A Interação Metal-suporte em catalisadores de Paládio-Óxido de Lantânio", Tese de Mestrado, Faculdade de Engenharia Química/UNICAMP, Campinas (1991).
70. Cunningham, J.; O'Brien; Sanz, J.; Rojo, J.M.; Soria, J.A. e Fierro, J.L.G., *J. Mol. Catal.*, 57, 379-396 (1990).
71. Zafiridis, G.S. e Gorte, R.J., *Surf. Sci.*, 276, 86 (1992).
72. Zafiridis, G.S. e Gorte, R.J., *J. Catal.*, 139, 561-567 (1993).
73. Engler, B.; Koberstein, E. e Schubert, P., *Appl. Catal.*, 48, 71-92 (1989).

74. Shyu, J.Z.; Otto, K.; Watkins, W.L.H.; Graham, G.W.; Belitz, R.K. e Gandhi, H.S.; *J.Catal.*, 114, 23-33 (1988).
75. Su, E.C. e Rothschild, W.G., *J. Catal.*, 99, 506 (1986).
76. Su, E.C.; Montreuil, C.N. e Rothschild, W.G., *Appl. Catal.*, 17, 75 (1985).
77. Kim, G., *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 21, 267 (1982).
78. Shyu, J.Z. e Otto, K., *J. Catal.*, 115, 16 (1989).
79. Murrell, L.L.; Taustner, S.J. e Anderson, D.R., "Catalysis and Automotive Pollution Control II", Elsevier Science Publishers, Amsterdam, 275 (1991).
80. Le Normand, F.; Barrault, J.; Breault, R.; Hilaire, L. e Kiennemann, A., *J. Phys. Chem.*, 95, 257-269 (1991).
81. Fierro, J.L.G.; Mendioroz, S. e Olivan, A.M., *J. Colloid Interface Sci.*, 107, 60 (1985).
82. Daniel, D.W., *J. Phys. Chem.*, 92, 3891-3899 (1988).
83. Savel'eva, G.A.; Sass, A.S.; Speranskaya, G.V.; Tenchev, K.K.; Petrov, L.A.; Vozdvizhenskii, V.F.; Galeev, T.K. e Popova, N.M., *Kinetics and Catalysis*, 29, 4, 741-746 (1989).
84. Duplan, J.L. e Praliaud, H., *Appl. Catal.*, 67, 325-335 (1991).
85. Sass, A.S.; Kuznetsov, A.V.; Shvets, V.A.; Savel'eva, G.A.; Popova, N.M. e Kazanskii, V.B., *Kinet. Catal.* 26, 1217 (1986).
86. Anderson, J.R. e Pratt, K.C., "Introduction to Characterization and Testing of Catalysts", Academic Press, Austrália (1985).
87. Chang, T.C., Chen, J.J. e Yeh, C.T., *J. Catal.*, 96, 51-57 (1985).
88. Oh, S.E.; Mitchell, P.J. e Siewert, R.M., *J. Catal.*, 132, 287-301 (1991).
89. Briot, P., "Combustion du Méthane sur Métaux Nobles Supportés", Tese de Doutorado, Université Claude Bernard - Lyon I, Villeurbanne - França (1991).
90. Briot, P.; Gallezot, P.; Leclercq, C. e Primet, M., *Microsc. Microanal. Microstruct.*, 1, 149-157 (1990).
91. Yao, Y. Y., *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 19, 293-298 (1980).
92. Hoyos Marin, L.J., "Résistance aux Poisons Soufres de Catalyseurs a Base de Palladium en Milieu Oxidant et en Milieu Réducteur", Tese de Doutorado, Université Claude Bernard - Lyon I, Villeurbanne - França (1993).
93. Almeida, M. G., Tese de Doutorado, Université Claude Bernard - Lyon I, Villeurbanne - França (1995).
94. Baldwin, T.R. e Burch, R., *Appl. Catal.*, 66, 337-358 (1990).
95. Baldwin, T.R. e Burch, R., *Appl. Catal.*, 66, 359-381 (1990).

Capítulo 2:

Materiais e Métodos

1 - PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES

Dois tipos de óxidos de cério de origem comercial foram empregados na preparação dos catalisadores: um de elevada área específica (115 m²/g) e denominado C400, e outro de baixa área específica (5 m²/g), denominado C850, ambos fabricados pela Rhône-Poulenc utilizando o mesmo precursor, o óxido de cério HSA1 (99.5% de pureza), submetido a temperaturas de calcinações de 400 e 850°C, respectivamente. Na tabela-2.1 são apresentadas as principais características físicas e químicas do sólido HSA1, segundo informações fornecidas pelo fabricante.

Os catalisadores à base de óxido de cério modificado pela introdução de metais alcalinos, foram preparados por impregnação a seco, utilizando-se diferentes sais precursores. O procedimento utilizado consistiu em impregnar os sólidos C400 e C850, com soluções aquosas dos sais de sódio e bário, após secagem dos óxidos à 80°C durante 18h, sob vácuo. Uma amostra de referência foi preparada pelo mesmo procedimento, mas empregando somente água deionizada. Após a impregnação, uma nova secagem foi realizada, nas mesmas condições anteriores, seguida de uma calcinação ao ar, a 370°C ou 450°C, por 10h, utilizando-se uma taxa de aquecimento de 1°C/min. Vários teores dos metais alcalino e alcalino-terroso foram utilizados na preparação dos catalisadores e são apresentados na tabela-3.1. Sais de nitrato foram os mais usados, devido à sua ampla utilização em catálise.

Para avaliar o efeito do ânion do sal precursor, preparou-se catalisadores aditivados com potássio a partir de nitrato, carbonato e hidróxido de potássio. Uma amostra preparada por impregnação com ácido nítrico foi empregada como referência para o estudo do efeito do íon nitrato. O procedimento de preparação utilizado nestes casos foi o mesmo que o descrito no parágrafo anterior e os teores de potássio constam da tabela-3.1.

Os catalisadores de paládio suportado em óxido de cério foram preparados pela técnica de impregnação via úmida, a partir de uma solução aquosa de Pd(NO₃)₂ de forma a se ter no catalisador um teor médio de 2% em peso de Pd. Uma melhor dissolução do Pd(NO₃)₂ foi alcançada adicionando-se ácido nítrico ao meio. Após a impregnação, os catalisadores foram secos a 120°C durante 18h e então calcinados a 450°C por 10h, sob fluxo de ar, observando uma taxa de aquecimento de 1°C/min. Foram impregnados com Pd os sólidos C400 e C850, puros e aditivados com sódio, originando as amostras denominadas C400-Pd, C400-Na-Pd, C850-Pd e C850-Na-Pd. De forma a verificar a influência da ordem de impregnação do sódio, os catalisadores C400-Pd e C850-Pd foram posteriormente dopados com nitrato de sódio, por impregnação a seco, dando origem aos catalisadores C400-Pd-Na e C850-Pd-Na, respectivamente.

Tabela-2.1 - Características do óxido de cério HSA1 da Rhône-Poulenc

Parâmetro	Valor	
Granulometria (μm)	0,7	
Densidade Aparente (g/cm^3)	1,0	
Densidade Absoluta (g/cm^3)	6,32	
Volume Poroso com H_2O (cm^3/g)	0,45	
Perda de massa a 1000°C (%)	5,5	
Teor de H_2O (%)	3	
Área Específica (m^2/g)		
	amostra inicial	124
Temp. de Calcinação:	400°C (C400)	115
	500°C	102
	600°C	63
	700°C	16
	750°C	11
	850°C (C850)	5
	1100°C	1,3
Composição		
	CeO_2	99,5 %
	La_2O_3	0,3 %
	Pr_6O_{11}	60 ppm
	Nd_2O_3	70 ppm
	C	0,2 %
	NH_4^+	0,007 %
	NO_3^-	0,09 %
	S	$\leq 0,01$ %
	Na	65 ppm
	Mg	≤ 2 ppm
	Ca	4,5 ppm
	Si	≤ 5 ppm
	Fe	10 ppm
	Cr	≤ 8 ppm
	Ni	≤ 4 ppm
	V	≤ 5 ppm
	Al	16 ppm
	Cu	3,5 ppm
	Co	≤ 3 ppm

2 - CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

2.1 - Análise Química Elementar

A composição química das amostras foi determinada por espectrometria de absorção atômica empregando-se um equipamento do tipo PERKIN ELMER 303. Os sólidos foram, inicialmente, colocados em solução por ataque ácido a quente (HCl, HF, HNO₃). A solução aquosa foi diluída em água e, em seguida, enviada à chama de acetileno/ar.

2.2 - Determinação da Área Específica (BET) [1,2]

A área específica dos sólidos foi determinada segundo o modelo de Brunauer-Emmet-Teller (BET), num aparelho volumétrico automatizado, desenvolvido no Institut de Recherches sur la Catalyse (IRC). As medidas de adsorção física de nitrogênio foram realizadas a -196°C. A determinação da área específica das amostras foi precedida de um pré-tratamento de dessorção sob vácuo de 10⁻⁴ Torr, a temperatura de 200 °C, durante 2 h. O mesmo equipamento também foi empregado para a obtenção das isotermas de adsorção dos sólidos.

A contribuição da área relativa aos microporos (diâmetro < 1,5 nm) foi estimada utilizando o método *t*, desenvolvido por Lippens e De Boer [3,4]. Esse método consiste em relacionar o volume de gás adsorvido à pressão relativa P/P₀ para a amostra em estudo (parcialmente microporosa), com a espessura estatística da camada de nitrogênio para um sólido de referência, não poroso, nas mesmas condições de pressão relativa.

Dentre os modelos propostos para se calcular a espessura *t* em função da pressão relativa de nitrogênio, foi utilizada a expressão [4,5]:

$$t(\text{Å}) = \left[\frac{13,99}{\log(P/P_0)} + 0,034 \right]^{1/2}$$

2.3 - Difração de Raios X

2.3.1 - Obtenção dos espectros

A estrutura cristalina das amostras foi determinada através de difração de raios X pelo método dos póis, empregando-se um difratômetro marca Philips, com radiação K α do cobre, numa velocidade de varredura de 2° por minuto, na faixa compreendida entre 2 e 70°.

2.3.2- Determinação do tamanho do cristalito

A ordem de grandeza da dimensão dos cristalitos de um sólido pode ser avaliada a partir da determinação da largura dos picos de difração, uma vez que esta encontra-se relacionada à espessura da partícula na direção perpendicular ao plano difratante.

Segundo a equação de Scherrer, com a medida da largura a meia altura ($B_{1/2}$) de um pico de ângulo θ (ângulo de Bragg), representativo de um dado plano cristalográfico (hkl), pode-se calcular o diâmetro médio dos cristalitos, $d_{(2\theta)}$, segundo a relação:

$$d_{(2\theta)} = \frac{K \cdot \lambda}{B_{1/2} \cdot \cos \theta}$$

onde: K = constante de Scherrer (para cristalitos esféricos e utilização de largura a meia altura, essa constante assume o valor de 0,9)

λ = comprimento de onda da radiação empregada (no caso, 1,5418 Å)

$$B_{1/2} = (B_m^2 - B_i^2)^{1/2}$$

B_m = largura a meia altura da amostra

B_i = largura a meia altura de um material bem cristalizado (largura associada à limitação do equipamento)

2.3.3- Determinação da área específica do sólido a partir do tamanho do cristalito

A partir do diâmetro $d_{(2\theta)}$, pode-se deduzir a área específica S_{RX} da amostra, supondo que os grãos são monocristalinos e de forma esférica, pela equação:

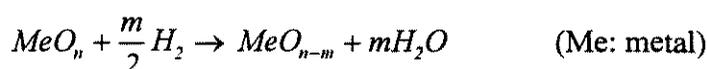
$$S_{RX} = \frac{6}{\rho \cdot d_{(2\theta)}}$$

onde ρ é a densidade do material.

2.4 - Redução à Temperatura Programada (TPR)

Dentre as técnicas químicas de caracterização de catalisadores, podemos citar a redução à temperatura programada, TPR, como sendo uma das principais. A sua simplicidade operacional, aliada a atual disponibilidade de equipamentos comerciais tornam-na uma técnica largamente utilizada em vários laboratórios.

Através das equações químicas dos processos de redução, do tipo:



parece possível, após eliminação de água do fluxo do gás redutor (normalmente, uma mistura Ar/H₂), medir o grau de redução de óxidos metálicos à partir do consumo do hidrogênio, geralmente seguido pelas variações de condutividade térmica de uma mistura de gás inerte (nitrogênio ou argônio) com pequeno percentual de hidrogênio. Tal metodologia foi bem descrita e usada no estudo de catalisadores mono ou polimetálicos, quando o objetivo é saber

se toda ou somente uma fração da fase ativa encontra-se num estado reduzido, ou ainda, para catalisadores contendo elementos de grau variável de oxidação, se os sítios ativos são Me^{n+} ou Me^{m+} . Esta técnica também se aplica quando, após um tratamento redutor, deseja-se saber se somente o elemento ativo ou também parte do suporte estão reduzidos. Nesses casos, a TPR clássica tem produzido resultados geralmente confiáveis e quantificáveis.

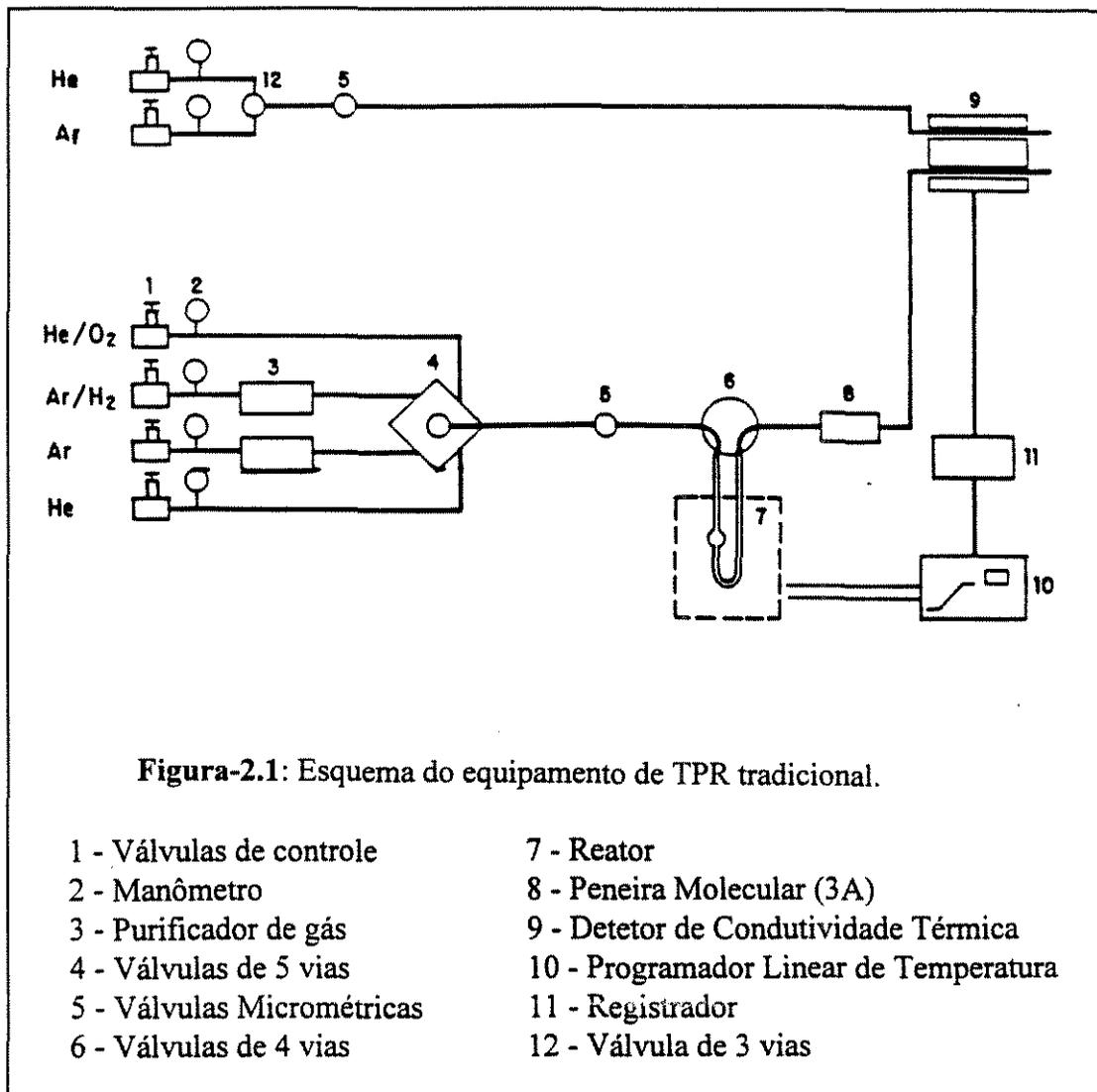
Entretanto, podem existir casos mais complexos, nos quais a liberação ou redução de outras espécies, além daquelas de interesse, pode interferir no perfil de TPR, prejudicando tanto a análise qualitativa quanto quantitativa dos resultados. Nessa situação, técnicas alternativas e complementares devem ser utilizadas, como por exemplo, o estudo da redução via método magnético e/ou a oxidação à temperatura programada, para a avaliação do grau de redução, enquanto que a termogravimetria e a TPR acopladas a um espectrômetro de massa, podem permitir a identificação das espécies formadas durante o processo de redução. No caso dos catalisadores à base de óxido de cério estudados neste trabalho, todas estas técnicas foram necessárias para um melhor entendimento de suas propriedades oxirredutoras. Os procedimentos e condições operacionais para cada caso são descritos a seguir.

2.4.1 - Ensaios de TPR e TPO pelo Método Convencional

Nos experimentos de redução a temperatura programada pelo método convencional, utilizou-se um equipamento esquematizado na Figura 2.1.

Em linhas gerais, o aparelho dispõe de um sistema de seleção e controle de vazão de gases, um reator de leito fixo em quartzo (formato em "U"), um forno acoplado à um programador de temperatura, uma trapa de água e um detector de condutividade térmica. A mistura redutora, após passar pelo catalisador e por trapa de zeólita 3A, é analisada no detector de condutividade térmica que permite a avaliação do consumo/liberação de H_2 . Após a instalação do reator contendo a amostra (200 mg), faz-se um pré-tratamento a $400^\circ C$, sob fluxo de ar seco, durante 1h. Com isso estabelece-se um critério de padronização das amostras antes da realização do experimento propriamente dito. Ao final dessa etapa, purga-se o sistema com um fluxo de argônio puro à temperatura ambiente, até não mais se verificar a dessorção de ar. Troca-se esse fluxo de argônio por uma mistura 99%Ar - 1% H_2 , e aquece-se o reator a uma taxa de $10^\circ C/min$ até $800^\circ C$. O catalisador é mantido nessa temperatura durante 1h e em seguida é novamente colocado sob fluxo de argônio puro, antes de resfriar o sistema.

Ao final dos ensaios de TPR, os sólidos foram submetidos a uma TPO, oxidação à temperatura programada. Neste caso, realiza-se uma purga do reator com hélio, à temperatura ambiente, até não se verificar dessorção de H_2 . O procedimento é semelhante ao dos ensaios de TPR, mas nesse caso, utiliza-se uma mistura 99%He - 1% O_2 . Imediatamente após a introdução dessa mistura no reator, mesmo à temperatura ambiente, constata-se um consumo de oxigênio, associado à ocorrência de oxidação da amostra. Após a estabilização do sistema, ou seja, não havendo mais consumo de oxigênio, aquece-se o reator até $800^\circ C$, a uma taxa de $10^\circ C/min$, finalizando-se a oxidação, com 1 h de aquecimento a $800^\circ C$. O ciclo TPR-TPO pode ser realizado várias vezes, conforme a necessidade do estudo.



2.4.2 - Ensaios de Termogravimetria Acoplada a um Espectrômetro de Massas

A análise termogravimétrica (TGA) é uma técnica bem adaptada ao estudo de sistemas gás-sólido, e muito conhecida na área da química do estado sólido, para a caracterização das transformações de fase.

A maior parte dos fenômenos físicos, químicos e físico-químicos são acompanhados por variações de massa quando o material estudado é submetido à situações adversas, como variações de temperatura, de atmosfera, de vácuo, de campo magnético, de pressão e de irradiação. Em função disso, a sua pesagem precisa e contínua permite o acompanhamento das transformações dessa amostra sob uma condição especial.

O caso mais comum é o acompanhamento da massa da amostra quando esta é submetida a variações térmicas. O instrumento de medida é, portanto, um sistema de pesagem constituído de uma microbalança com registrador contínuo, um forno e um dispositivo de condicionamento gasoso (vácuo primário ou secundário, etc.).

O acoplamento da TGA a um espectrômetro de massas constitui uma ferramenta poderosa para análise dos sólidos, uma vez que, às variações de peso da amostra, podem-se associar eventuais espécies liberadas para a corrente gasosa, analisada pelo espectrômetro de massas.

Nestes estudos, utilizou-se um equipamento termogravimétrico comercial (Setaram, TG-DTA 92) associado a um analisador quadrupolar (QMS 420-Balzers) e um sistema de tratamento de dados (Quadstar V2) para acompanhar a TPR de amostras típicas. A redução foi realizada com a mesma mistura Ar/H₂ e a mesma taxa de aquecimento (10°C/min) empregadas nos estudos de TPR pelo método convencional. Neste caso, preparou-se a amostra de 50 mg pela prensagem do material em pó, acondicionando-a dentro de um cadinho de alumina. Salienta-se que a amostra não é percolada pelo fluxo de reagentes, permanecendo no interior de um suporte tipo cesta, sob a ação de uma atmosfera formada pelos gases reagentes. Uma fração dos gases oriundos da zona de reação é desviada para o espectrômetro de massas, através de um capilar, sendo o bombeamento do fluxo gasoso mantido por uma bomba turbomolecular.

2.4.3 - Ensaios de TPR Acooplada a um Espectrômetro de Massas

Para a realização destes experimentos, utiliza-se a TPR convencional (figura-2.1) analisando-se a composição dos gases eliminados durante a redução através de um espectrômetro de massas marca Balzers QMS 420 associado ao sistema analítico Quadstar V3. Não se trata de uma técnica que viria a solucionar os problemas intrínsecos da TPR, porém o acoplamento de um espectrômetro de massas pode permitir um acompanhamento do experimento, ajudando a detectar alguns fenômenos que ocorrem durante o processo de redução. A vantagem com relação ao sistema descrito no item 2.4.2, está no fato de, neste caso, se ter um fluxo contínuo de reagentes e produtos através da amostra, porém não se pode acompanhar a variação de massa do sólido.

De forma a confirmar a complexidade da redução do cério durante a TPR, alguns experimentos preliminares foram realizados sem o filtro de zeólitas, de forma a se analisar toda e qualquer liberação de gás resultante da redução, neste caso realizada a 800°C, a uma taxa de aquecimento de 20°C/min. Os experimentos posteriores seguiram o procedimento normal de TPR, conforme descrito no item 2.4.1.

2.4.4 - Método Magnético Aplicado ao Estudo do Grau de Redução [1,6]

Alguns compostos utilizados em catálise têm propriedades magnéticas que estão relacionadas às suas características eletrônicas. No caso específico do cério, o íon Ce⁴⁺, possui pares de elétrons emparelhados e é diamagnético, enquanto que Ce³⁺ apresenta um elétron 4f não emparelhado e é paramagnético, com um momento magnético da ordem de 2,5 magnetons de Bohr. Assim, a medida da susceptibilidade magnética de uma amostra de óxido de cério pode ser utilizada, *a priori*, para determinar a concentração do cério trivalente.

Utilizou-se neste trabalho o método de Faraday, segundo o qual uma amostra de massa *m*, disposta dentro de um campo magnético *H* não uniforme, cujo componente principal do gradiente é vertical (eixo *z*), fica submetida a uma força *F*, que pode ser expressa pela relação:

$$F = m \cdot \lambda \cdot \frac{dH}{dz} = m \cdot \chi \cdot H \cdot \frac{dH}{dz}$$

onde, λ é a imantação específica e χ , a susceptibilidade magnética.

A força F é medida utilizando-se uma microbalança acoplada a um eletroímã, equipada com um sistema que permite submeter a amostra ao vácuo, ou a uma atmosfera controlada [6]. O grau de redução da amostra é então calculado através da relação entre a susceptibilidade magnética obtida e a susceptibilidade do Ce_2O_3 puro. Os detalhes do equipamento e dos cálculos associados à estas medidas são apresentados no Anexo I.

Para a determinação do grau de redução em função da temperatura de tratamento, uma massa de catalisador de 130 mg é inicialmente pré-tratada sob vácuo de $5 \cdot 10^{-8}$ Torr, à temperatura ambiente, e a seguir é aquecida em presença de 300 Torr de O_2 a $400^\circ C$, durante 2 h, a uma taxa de aquecimento de $8^\circ C/min$. Continuando, a amostra é submetida a vácuo, por 2h, ainda à temperatura de $400^\circ C$ sendo, em seguida, resfriada à temperatura ambiente. Mede-se, então, sua susceptibilidade magnética inicial. Prossegue-se realizando um tratamento sob fluxo de hidrogênio, inicialmente à temperatura ambiente, a uma vazão de 4 l/h, medindo-se a susceptibilidade magnética do sólido. A amostra é, então, aquecida sob H_2 até $200^\circ C$, durante duas horas, a uma taxa de aquecimento de $5^\circ C/min$, com nova medida de sua susceptibilidade magnética, após o seu resfriamento até a temperatura ambiente. O mesmo procedimento foi repetido para temperaturas de redução de até $500^\circ C$, com intervalos de temperatura de $50^\circ C$.

2.5 - Espectroscopia de Infravermelho [7]

A espectroscopia de infravermelho é uma técnica amplamente utilizada em catálise, sendo um dos poucos métodos físicos que permite, de maneira simples, a obtenção de importantes informações sobre a natureza do catalisador, suas propriedades superficiais, as interações adsorbato-adsorvente, e os intermediários reacionais. Isso é possível determinando-se a natureza das espécies superficiais presentes ou, então, utilizando-se moléculas "sonda".

O equipamento utilizado neste trabalho consiste de um espectrofotômetro Bruker IFS 110 com transformada de Fourier. Na preparação das amostras foram usados dois métodos de empastilhamento diferentes. No primeiro deles, para a determinação de impurezas, empregou-se o KBr (300 mg para 3 mg de catalisador) na moldagem das pastilhas, realizada a uma pressão entre 4 à 5 ton/cm². Por este método foram analisados os catalisadores antes e após terem sido submetidos à TPR e, nesse último caso, o catalisador era previamente exposto ao ar, após ter sido pré-oxidado com uma mistura de 99%He - 1% O_2 à $800^\circ C$.

No segundo método, foram empregadas pastilhas auto-suportadas do material (18mm de diâmetro, aproximadamente 30mg de amostra). A pastilha assim elaborada difunde pouco os raios, apresentando uma boa transmissão ao infravermelho e boa resistência mecânica. Os espectros foram obtidos para amostras reduzidas a diferentes temperaturas e também após exposição do catalisador a uma atmosfera de deutério. Para os pré-tratamentos utilizou-se uma célula especial, de quartzo, dotada de válvulas em suas extremidades, que permitiram o pré-tratamento da amostra em diferentes temperaturas e atmosferas

2.6 - Espectroscopia Eletrônica para Análise Química (ESCA) [7]

A técnica de ESCA (*Electronic Spectroscopy for Chemical Analysis*) é um método físico que permite determinar o grau de oxidação dos diferentes elementos de um catalisador, e as concentrações relativas dos seus diversos constituintes, nas camadas atômicas mais externas do sólido (15-50Å).

O método consiste em se fazer incidir um feixe de raios X com energia $h\nu$ sobre uma amostra mantida sob vácuo, que emitirá elétrons com energias características E_c . A partir da medida de E_c e do conhecimento de $h\nu$, determina-se a energia de ligação E_l dos elétrons emitidos desde um dado orbital atômico, aplicando-se o princípio de conservação de energia:

$$h\nu = E_c + E_l + \theta_{sp}$$

onde θ_{sp} é uma constante do aparelho.

A energia de ligação depende do ambiente químico e da estrutura atômica dos compostos estudados. Com isso, é possível identificar a natureza dos elementos constituintes do material e de suas interações. No presente trabalho, os espectros foram obtidos com equipamento VG Scientific modelo Escalab 200R, utilizando uma fonte de raios X de Al $K\alpha$. Foram analisadas amostras de óxido de cério antes e após terem sido submetidas aos ensaios de TPR. No último caso, devido a falta de uma câmara de pré-tratamento, as amostras foram expostas ao ar antes de serem introduzidas no equipamento.

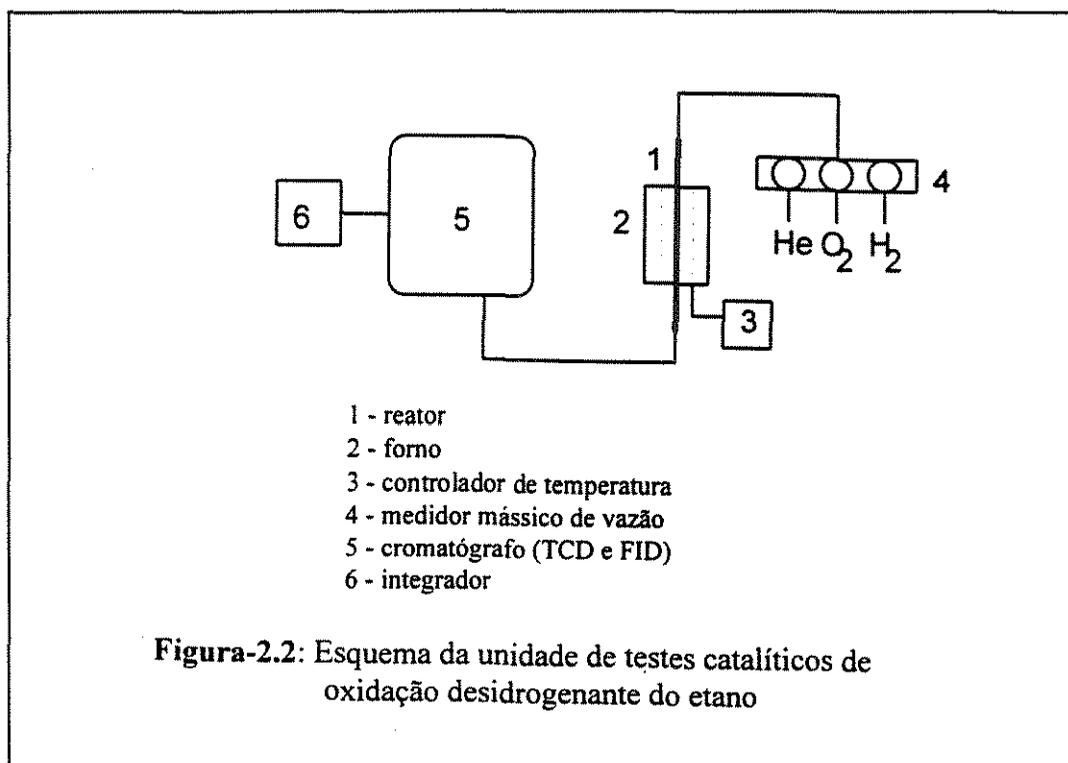
3 - AVALIAÇÃO CATALÍTICA

3.1 - Oxidação Desidrogenante do Etano

A unidade utilizada para os estudos de oxidação desidrogenante do etano, encontra-se esquematizada na figura-2.2. Os experimentos foram realizados em um reator tubular de leito fixo, com 50 cm de altura e 0,4 cm de diâmetro interno, à pressão atmosférica. Os catalisadores foram avaliados em sua forma original, sem a realização de tratamento prévio. A massa de catalisador utilizada variou entre 50 e 400mg.

Durante o procedimento experimental, o reator é aquecido até 300°C, sob fluxo de hélio, com posterior introdução da mistura reacional, contendo 3% em O_2 e 7% em etano diluídos em hélio ultra-puro, ambos os fluxos apresentando uma vazão de 3,3 l/h. A análise do efluente do reator era realizada a cada 40 minutos, através de dois cromatógrafos em série, um FID e um TCD. Na separação foram utilizadas as colunas Porapak R e Porapak Q, respectivamente. Após 4 h de reação a 300°C, período durante o qual uma atividade estável é atingida, passa-se a um novo patamar de temperatura de reação (acréscimo de 60°C) a uma taxa de aquecimento de 5°C/min. Este procedimento foi repetido até uma temperatura de reação de 660 °C.

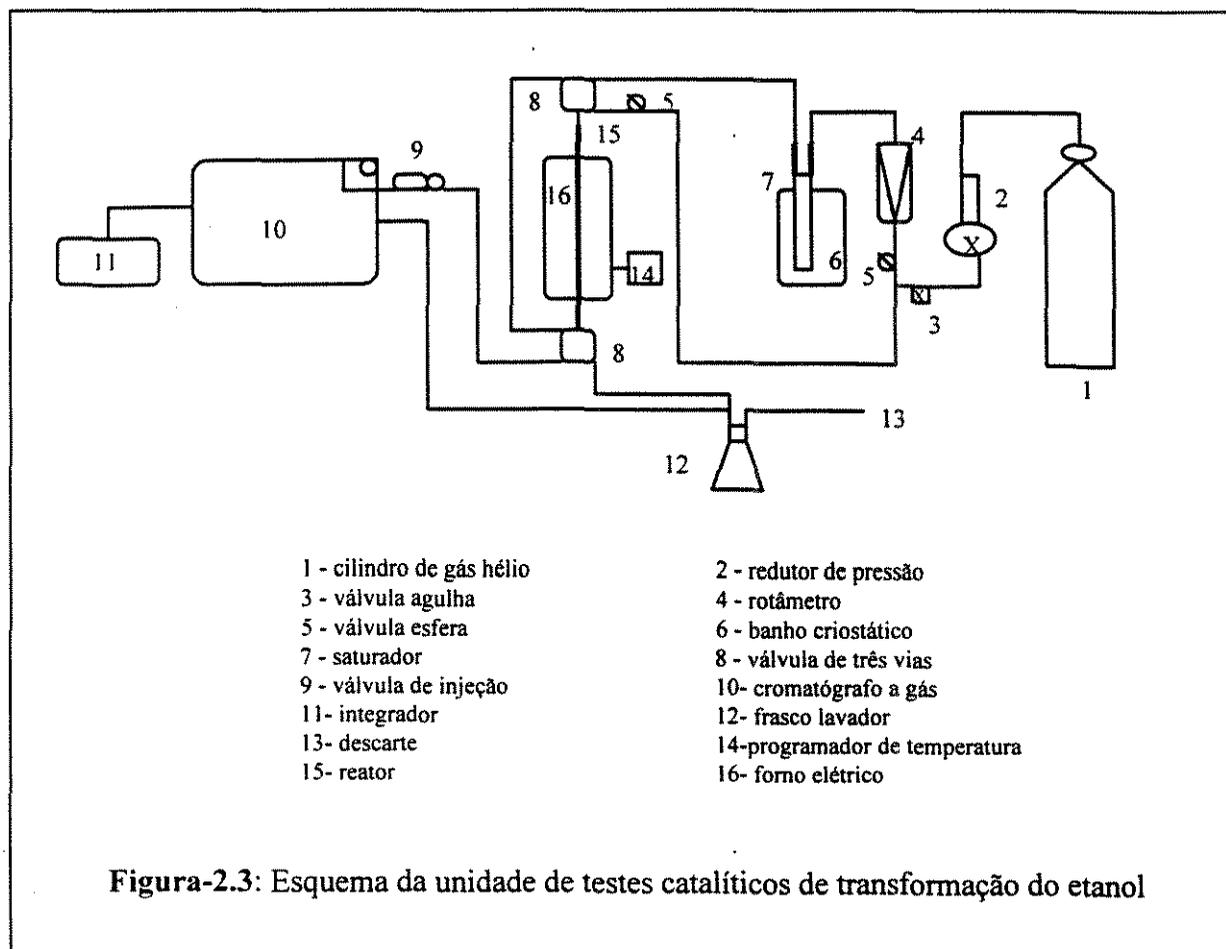
Experimentos sem catalisador foram realizados na faixa de temperatura entre 300 e 660°C. Nenhuma contribuição significativa da reação em fase homogênea foi constatada mesmo a 660°C.



3.2 - Transformação do Etanol

O esquema do equipamento utilizado no teste de transformação do etanol é apresentado na figura-2.3. Neste caso, utilizou-se um reator tubular em vidro pyrex, de aproximadamente, 0,65 cm de diâmetro interno e 50 cm de comprimento. Nos 20 cm centrais, forma-se um bulbo de 1,3cm de diâmetro interno, dotado de uma placa de vidro sinterizado, onde se dispõe o catalisador, e de um poço para o termopar.

A alimentação dos reagentes é realizada através de uma corrente de hélio, que passa por um saturador contendo etanol, mantido à temperatura de 10°C, obtendo-se uma composição de 3% de etanol na corrente gasosa de alimentação. Uma válvula de 4 vias permite direcionar este fluxo para o cromatógrafo (análise da composição na entrada do reator) ou para o reator durante a reação propriamente dita. No reator o catalisador é inicialmente aquecido até a temperatura de reação, sob fluxo de hélio puro e, após 30 min, a mistura reacional é alimentada. Os produtos são analisados num cromatógrafo Varian com detetor de condutividade térmica, através de amostragem em fase gasosa a cada 15 min, empregando-se uma coluna Chromosorb 102 (3m x 3mm). A atividade catalítica foi calculada com os resultados obtidos após a estabilização da conversão para diferentes tempos de contato; a faixa de vazões estudada variou entre 16 e 200 cm³/min.



No caso dos testes de transformação de etanol em presença de oxigênio, o procedimento experimental foi essencialmente o mesmo que o descrito anteriormente, utilizando-se neste caso uma mistura 99%He - 1%O₂.

Devido à diferença de atividade dos catalisadores com e sem paládio, e segundo o tipo de alimentação empregada (com e sem oxigênio), foi necessário ajustar adequadamente a temperatura de reação, de forma a se trabalhar num domínio de conversões limitadas e/ou evitar problemas de desativação dos catalisadores. Estes valores de temperatura serão oportunamente indicados, quando da apresentação dos resultados experimentais.

Em razão da diferença de área específica entre os catalisadores preparados com os sólidos C400 e C850, as massas desses catalisadores foram selecionadas de forma a se ter a mesma área específica de sólido durante os testes catalíticos, a fim de se comparar diretamente os dados de conversão. No caso dos catalisadores contendo paládio, este mesmo procedimento foi definido com o objetivo de computar uma eventual contribuição do suporte. A atividade, por unidade de massa de metal, foi calculada através de um modelo de pseudo-primeira ordem, o que permitiu uma comparação mais representativa do comportamento dos catalisadores. Utilizou-se 100 mg de sólido para os testes com C400 e C850 puros.

Alguns testes preliminares, realizados com diferentes massas de catalisadores e diferentes vazões de reagentes, permitiram constatar a inexistência de limitações difusionais externas

para as condições empregadas neste trabalho. No que se refere às limitações difusionais internas, é pouco provável que elas tenham influenciado os resultados obtidos, tendo em vista as dimensões reduzidas das partículas de catalisador. Tal hipótese foi reforçada através da estimativa do fator de efetividade, segundo a metodologia descrita por Satterfield [8].

3.3 - Oxidação Total do Metano

O esquema da unidade empregada nos experimentos de oxidação total do metano é semelhante ao apresentado na figura-2.2. Neste caso, utiliza-se um reator de quartzo, tipo tubo em U (diâmetro aproximado de 1/4"), que apresenta um bulbo de 5 cm de comprimento por 1,7 cm de diâmetro interno. Em seu interior, encontra-se uma placa de quartzo sinterizada sobre a qual distribui-se o catalisador, além de um poço para o termopar.

A reação é conduzida à pressão atmosférica, empregando-se uma mistura reacional, obtida pela mistura dos gases puros contendo O_2 , N_2 e CH_4 , com $O_2/CH_4=4$. A vazão total utilizada foi de 7,2 l/h. A porcentagem molar de metano foi de 1%.

O seguinte procedimento experimental foi adotado, para a realização dos testes, conforme proposto por Briot [9]:

- pré-tratamento do catalisador através de aquecimento a uma taxa de $10^\circ C/min$ até $400^\circ C$, sob fluxo de N_2 ;
- a $400^\circ C$, tratamento sob fluxo de H_2 durante 1h;
- ainda a $400^\circ C$, tratamento com N_2 por 30 min, e diminuição da temperatura para $250^\circ C$;
- A $250^\circ C$, introdução do fluxo de mistura reacional, permanecendo nestas condições durante 4h;
- aumento da temperatura de reação ($50^\circ C$ a cada 4h) até atingir a temperatura máxima de $600^\circ C$;
- redução da temperatura de reação ($50^\circ C$ a cada 4h) até atingir a temperatura de $300^\circ C$.

A análise do efluente do reator é realizada automaticamente, em um cromatógrafo FID, a intervalos de tempo de 15 min. O cromatógrafo é dotado de duas colunas (referência e medida) de Carbosieve S, o que permite uma boa separação e resolução dos gases metano, CO_2 e CO . Apesar do CO_2 e do CO não serem detectados por ionização de chama, a análise foi possível, transformando-os em metano à saída da coluna de separação, empregando-se um catalisador Ni/MgO (300mg de catalisador contendo 20% em peso de Ni), mantido a $420^\circ C$ (forno de metanização). Em presença do gás de arraste (hidrogênio), CO e CO_2 são transformados em metano e detectados por ionização de chama. Um cromatógrafo do tipo TCD, com colunas (referência e medida) de peneira molecular 5A, foi utilizado para a análise do oxigênio no gás efluente do reator, enquanto que a água produzida na reação é retida numa trapa contendo uma mistura de gelo seco e acetona ($-78^\circ C$).

Experimentos preliminares revelaram a inexistência de problemas difusionais externos. Com relação à difusão interna, Hoyos Marin [10] realizou um amplo estudo, aplicável às condições utilizadas neste experimento, onde concluiu que a reação não é perturbada por fenômenos de difusão de calor ou massa, desde que a conversão não ultrapasse 50% e o tamanho dos grãos do catalisador seja inferior a $250\mu m$.

4 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFIAS

1. Laachir, A. - "Etude des Propriétés Redox et Catalytiques de la Cérine - Influence du Rhodium" - Tese de Doutorado - Univ. Claude Bernard - Lyon I, França (1991).
2. Prin, M., *Effect Stabilisant de Cations sur l'Evolution Texturale d'un Oxyde de Cérium: Etude Experimentale et Modélisation*, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, França (1991)
3. Lippens, B.C. e De Boer, J.H., *J. Catal.*, 319, 4 (1965).
4. Lecloux, A., *Mémoires Société Royale des Sciences de Liège*, série 6, tomo I, fasc. 4, 169 (1971).
5. Johnson, M.F., *J. Catal.*, 423, 52 (1978).
6. Perrichon, V.; Candy, J.P. e Fouilloux, P., in *Progress in Vacuum Microbalance Technique*, C. Eyroud et M. Escoubes eds., Heyden et Son, London, 3, 18 (1976).
7. Imelik, B. e Védrine, J.C., *Techniques Physiques d'Etude des Catalyseurs*, Editions Technip, Paris, (1978).
8. Satterfield, C.N., "Mass Transfer in Heterogeneous Catalysis", M.I.T. Press, Massachussets (1970).
9. Briot, P., "Combustion du Méthane sur Métaux Nobles Supportés", Tese de Doutorado, Université Claude Bernard - Lyon I, Villeurbanne - França (1991).
10. Hoyos Marin, L.J., "Résistance aux Poisons Soufrés de Catalyseurs à Base de Palladium en Milieu Oxydant et en Milieu Réducteur", Tese de Doutorado, Université Claude Bernard - Lyon I, Villeurbanne - França (1993).

Capítulo 3:

*Caracterização e Avaliação Catalítica
dos Sólidos à base de Óxido de Cério*

1. CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES À BASE DE ÓXIDO DE CÉRIO

Neste capítulo serão apresentados os resultados da caracterização dos óxidos de cério de base, C400 e C850, puros ou dopados com metais alcalinos e alcalino-terrosos. Inicialmente, apresentam-se os resultados relacionados à morfologia dos catalisadores e às suas propriedades oxirredutoras. Como suporte para as discussões, apresentam-se também os resultados obtidos com as técnicas de ESCA e de infravermelho. Finaliza-se este item com uma discussão geral sobre as propriedades do CeO_2 , onde ressalta-se a influência dos aditivos sobre as mesmas, além de se discutir sobre as limitações de algumas técnicas tradicionais de caracterização de catalisadores, principalmente quando o catalisador ainda possui elementos voláteis dentro de sua estrutura, como é o caso do óxido de cério de alta área específica.

1.1- Composição Química e Medidas Texturais

A Tabela-3.1 apresenta os resultados da análise química, das medidas de área específica total (S_{BET}) e da área específica microporosa (S_{μ}) estimada pelo método "t", referentes aos catalisadores estudados. Encontram-se também na referida tabela as temperaturas de calcinação empregadas na preparação dos sólidos e os aditivos incorporados.

A temperatura de 370°C foi selecionada para a calcinação de alguns catalisadores por esta ser a temperatura de decomposição do nitrato de sódio mássico. Contudo, como os resultados de I.V. revelaram a presença de íons NO_3^- nessas amostras (vide item 1.4), optou-se também por uma calcinação a 450°C, com o intuito de eliminá-los do sistema. Apesar do óxido de cério de alta área específica apresentar uma textura parcialmente microporosa, o modelo BET foi usado, com as devidas correções, para estimar a área específica total das amostras.

Os resultados revelam que a impregnação do óxido de cério (C400) com água ou ácido nítrico praticamente não altera a área específica BET, nem a área dos microporos. Por sua vez, a adição de sódio, potássio ou bário, leva a uma diminuição de ambas as áreas superficiais, devido, principalmente, à uma menor contribuição dos microporos. Essa queda de área específica é razoavelmente proporcional à quantidade em número de moles do aditivo introduzido, provavelmente devido a um bloqueio físico dos poros. No caso da série C850, também se observa redução na área específica com a introdução de aditivos como Na e Ba.

Para a amostra C400-Ba (8,8) foram realizadas calcinações a diferentes temperaturas. Com relação aos sólidos calcinados a 370 e 450°C, verifica-se uma queda no valor de S_{BET} de quase 50% quando eleva-se a temperatura de calcinação para 600°C, provavelmente devida à sinterização do CeO_2 .

Após o ciclo de redução e a oxidação a 800°C (TPR seguida de TPO), as propriedades texturais do óxido de cério são completamente modificadas. O CeO_2 encontra-se fortemente sinterizado e a microporosidade não é mais observada.

Tabela-3.1: Área específica total (S_{BET}) e microporosa (S_{μ}) e composição química dos catalisadores à base de óxido de cério

Sólido	Aditivo	Temp. de Calcinação (°C)	S_{BET} (m ² /g)	S_{μ} (m ² /g)	Teor do alcalino (Na, K ou Ba)	
					(%p)	(mmol/g)
C400	-	400	120	54	-	-
C400-H ₂ O	H ₂ O	370	123 (3,2)	66 (0)	-	-
		450	115	N	-	-
C400-H	HNO ₃	370	113	57	-	-
		450	N	N	-	-
C400-Na	NaNO ₃	370	70 (1,8)	25 (0)	1,20	0,52
		450	66	N	1,04	0,45
C400-K [NO ₃]	KNO ₃	370	59	16	2,18	0,56
C400-K [CO ₃]	K ₂ CO ₃	370	82	36	2,13	0,55
C400-K [OH]	KOH	370	88	25	1,53	0,39
		450	N	N	N	N
C400-Ba (1,3)	Ba(NO ₃) ₂	370	N	N	N	N
		450	101	N	1,33	0,10
C400-Ba (8,8)	Ba(NO ₃) ₂	370	63	N	N	N
		450	61	N	8,78	0,64
		600	31	N	N	N
C850	-	-	5,0	-	-	-
C850-H ₂ O	H ₂ O	850	5,0	-	-	-
C850-H	HNO ₃	850	4,7	-	-	-
C850-Na (0,3)	NaNO ₃	850	2,5	-	0,32	0,14
C850-Na (1,3)	NaNO ₃	850	0,8 (0,5)	-	1,29	0,56
C850-Ba (1,2)	Ba(NO ₃) ₂	850	2,7	-	1,19	0,09

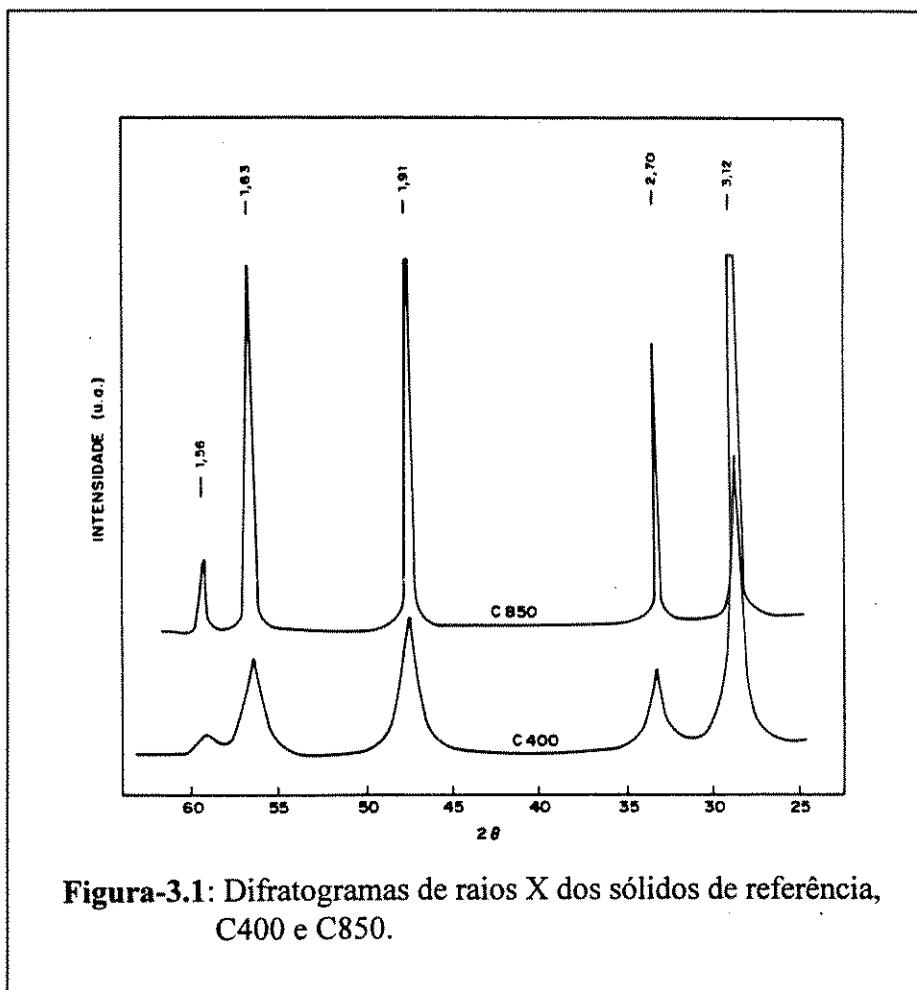
(N) - análise não realizada

entre parênteses: área específica determinada para os sólidos submetidos a TPR e TPO

1.2- Difração de Raios X

1.2.1- Espectros de Difração

As Figuras-3.1 a 3.4 apresentam os difratogramas de raios X obtidos para os vários sistemas estudados.



Comparando-se os difratogramas dos sólidos C400 e C850 (Figura-3.1), observam-se algumas diferenças significativas. No caso do C400, a largura das raiais de difração a meia altura é relativamente maior, indicando um baixo grau de cristalinidade. Para o C850, o grau de cristalização aumenta de maneira considerável, provavelmente em razão da maior temperatura de calcinação e da conseqüente sinterização do material.

A Tabela-3.2 permite comparar as características das raia obtidas para os sólidos C400 e C850 de referência, com aquelas presentes no fichário J.C.P.D.S. para o CeO₂ [in 1].

Tabela-3.2: Distâncias inter-reticulares (d) e intensidades relativas (I/I₀) dos óxidos de cério de referência e do CeO₂.

C400		C850		CeO ₂ (JPDS)		
d (Å)	I/I ₀	d (Å)	I/I ₀	d (Å)	I/I ₀	hkl
3,129	100	3,113	100	3,1234	100	111
2,712	27	2,704	30	2,7056	30	200
1,916	55	1,911	54	1,9134	52	220
1,635	42	1,630	46	1,6318	42	311
1,564	7	1,563	9	1,5622	8	222
1,353	7	1,352	8	1,3531	8	400
1,243	18	1,242	16	1,2415	14	331
1,211	10			1,2101	8	420

Em ambos os casos, as raia de difração correspondem à estrutura cúbica de face centrada do CeO₂.

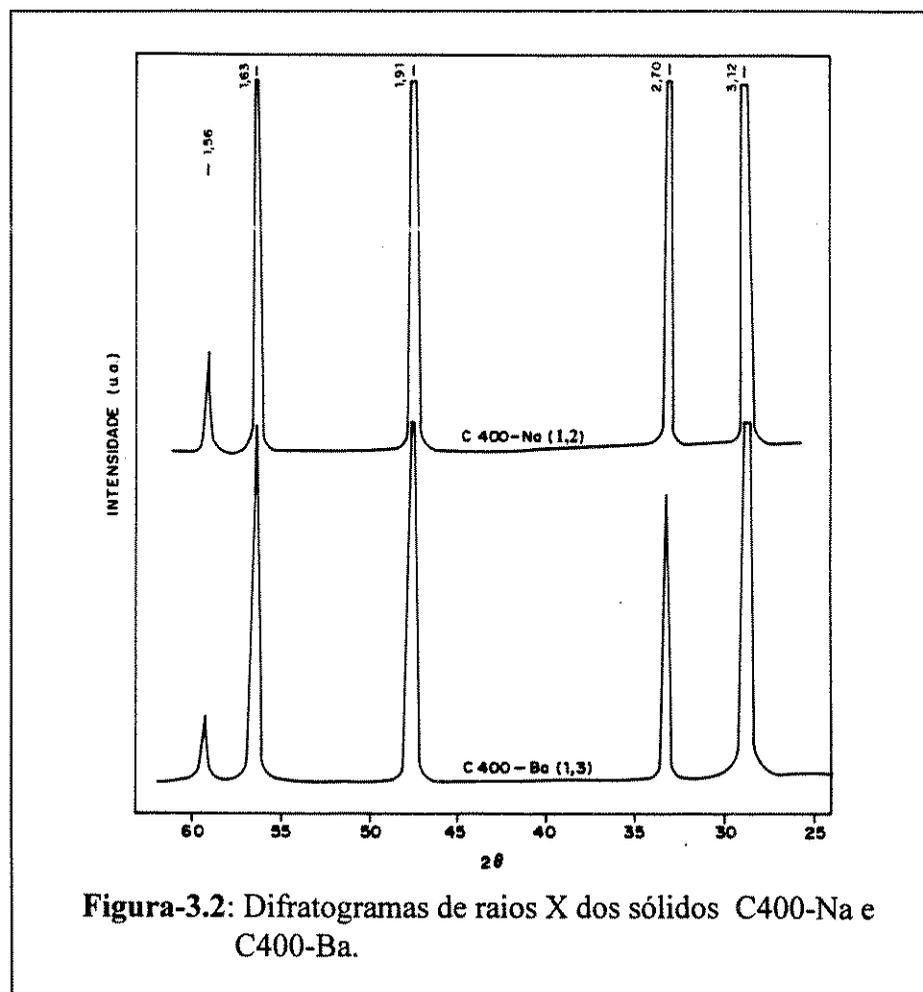


Figura-3.2: Difractogramas de raios X dos sólidos C400-Na e C400-Ba.

A adição de uma pequena quantidade de aditivos (cerca de 1%) como sódio e bário ao sólido C400 (Figura-3.2), não leva à formação de novas fases mas promove um aumento da cristalinidade conforme sugere a diminuição da largura a meia altura das raies de difração.

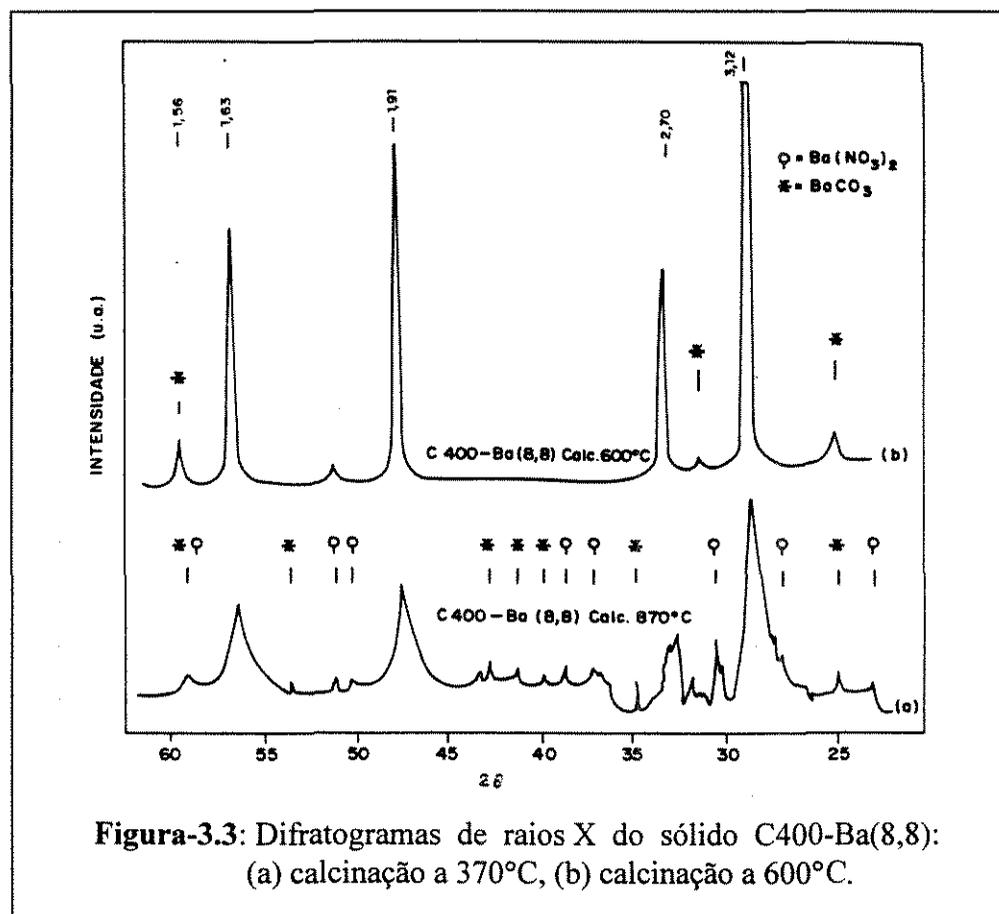


Figura-3.3: Difratomogramas de raios X do sólido C400-Ba(8,8): (a) calcinação a 370°C, (b) calcinação a 600°C.

A introdução de elevada quantidade de bário ao sólido C400 (Figura-3.3) proporciona, no entanto, a formação de novas fases cristalinas. Para a amostra C400-Ba(8,8) calcinada a 370°C (Figura-3.3.a), o difratograma apresenta uma maior relação sinal-ruído, indicando uma menor cristalinidade, além do aparecimento de bandas associadas ao carbonato de bário e ao nitrato de bário. Quando calcinada a 600°C (Figura-3.3.b), verifica-se um aumento da cristalinidade do sólido, acompanhada do correspondente decréscimo na área específica (Tabela-3.1). Nestas condições nota-se a permanência da fase carbonato de bário e o desaparecimento da fase nitrato de bário.

Com relação ao sólido C850, os difratogramas apresentados na Figura-3.4 indicam que a introdução de pequenas quantidades de sódio também acarreta um aumento de cristalinidade do sistema, sem o aparecimento de novas fases cristalinas, como observado para o óxido de cério C400.

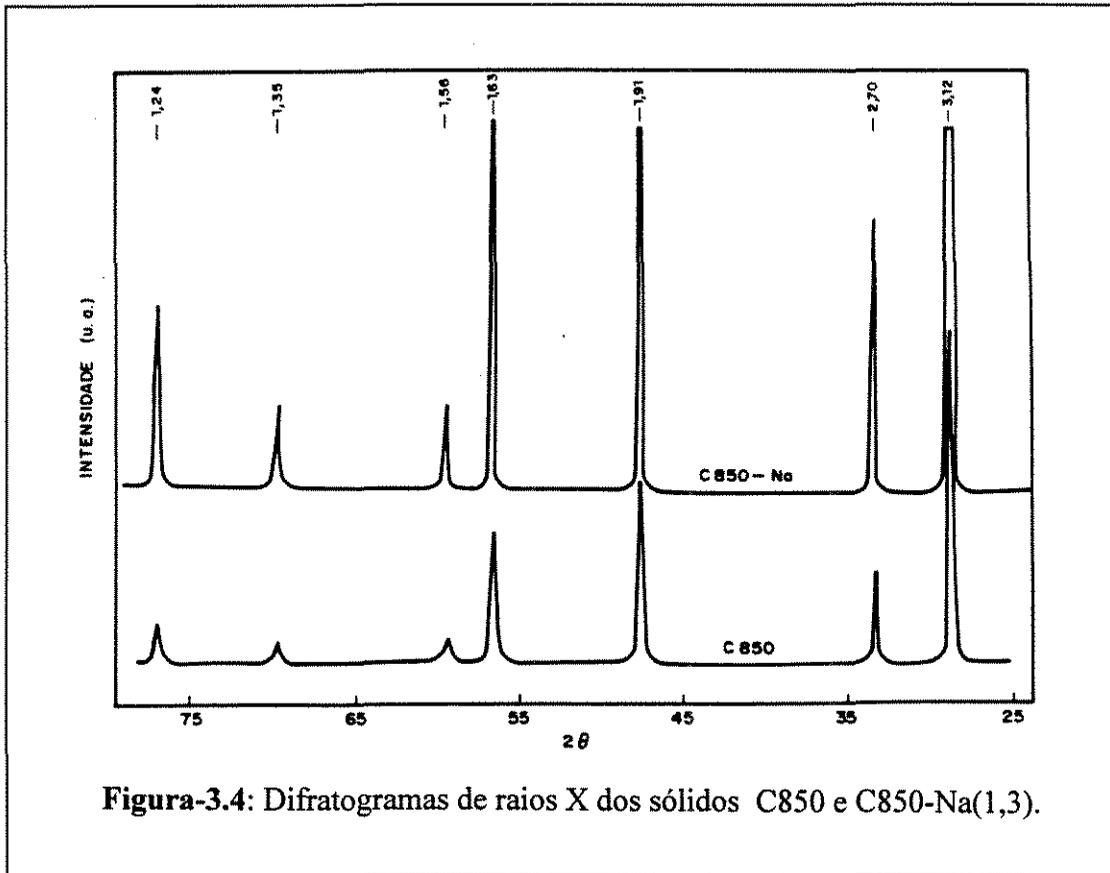


Figura-3.4: Difratomogramas de raios X dos sólidos C850 e C850-Na(1,3).

1.2.2- Determinação do Tamanho de Cristalitos ($d_{2\theta}$) e da Área Específica (S_{RX})

É possível determinar o tamanho de cristalitos através de uma análise dos espectros de difração de raios X (item 2.3.2) bem como, a partir desse valor, estimar a área específica da amostra, admitindo que os cristalitos tenham uma forma esférica e que sejam monocristalinos (item 2.3.3). A Tabela-3.3 apresenta os valores obtidos de $d_{2\theta}$ e de S_{RX} , para os sólidos estudados, bem como os resultados de área específica BET de forma a facilitar a comparação.

Tabela-3.3: Tamanho de partícula e área específica obtidos segundo dados de difração de raios X

Sólidos	$\rho(\text{g/cm}^3)$	$d_{2\theta}$ (Å)	S_{RX} (m^2/g)	S_{BET} (m^2/g)
C400- H_2O	6,32	132	72	115
C400-Na (1,2)	6,32	1484	6	66
C400-Ba (1,3)	6,32	1037	9	101
C400-Ba (8,8) calc. 600°C	6,32	572	17	31
C850	7,32	485	17	5
C850-Na (1,3)	7,32	1485	6	0,8
C850-Ba (1,2)	7,32	572	14	2,7

Esses valores apresentam dois comportamentos distintos. Para óxidos de cério de alta área específica, os valores de área estimados por DRX (S_{RX}) são sempre inferiores aos obtidos pela técnica BET. Já para óxidos de baixa área, a estimativa é sempre superior à S_{BET} . No primeiro caso essa diferença pode estar relacionada à presença de uma quantidade significativa de fase amorfa, que contribui com a área específica mas não é detectada pelo RX, ocasionando uma subestimação no valor da área. Além disso, as dimensões dos cristalitos ultrapassam os limites de aplicação da técnica, que restringe-se a diâmetros de cristalitos entre 30 e 500Å [2]. No segundo caso, a diferença pode ter ocorrido principalmente devido a imprecisões da técnica, já que, para a série C850, os parâmetros B_m e B_i (item 2.3.2) apresentam valores bem próximos, acarretando erros importantes na estimativa de $d_{2\theta}$. Comportamento análogo foi observado por Laachir [1].

Salienta-se que para a amostra C400 o $d_{2\theta}$ foi resultado de uma média entre valores de diâmetro obtidos para várias direções cristalográficas. Esses resultados indicaram não haver tendência de crescimento preferencial de cristais numa dada direção.

1.3- TPR e TPO pela Técnica Tradicional

1.3.1- Óxidos de Cério de Alta Área Superficial (Série C400)

Como apresentado no Capítulo-1 (Figura-1.8.a), o perfil de TPR típico de um óxido de cério de alta área específica apresenta três regiões de consumo de hidrogênio: um primeiro pico positivo (TPR₁), seguido de um pico negativo (TPR') e finalmente, um segundo pico positivo (TPR₂). A Tabela-3.4 apresenta o consumo de hidrogênio associado a esses três picos para os catalisadores da série C400 e o consumo de O₂ durante a oxidação a temperatura programada dos respectivos sólidos (TPO). Também são apresentados, na referida tabela, o consumo total de hidrogênio (Total) definido como a soma de TPR₁, TPR₂ e TPR'. Neste estágio do trabalho, admite-se que o pico negativo se deve à dessorção de H₂ estocado e não utilizado na redução do CeO₂, porém não há como comprovar essa hipótese apenas com base nos resultados de TPR.

Em seguida, será analisada a influência dos aditivos utilizados, abordando-se tanto a contribuição dos cátions quanto dos ânions envolvidos, em termos das diferenças que eles ocasionam nos perfis de TPR e TPO dos óxidos de cério de alta área específica.

A influência dos diferentes ânions, introduzidos durante a etapa de impregnação, pode ser analisada comparando-se os perfis de TPR dos sólidos C400-K[CO₃], C400-K[OH] e C400-K[NO₃], apresentados na Figura-3.5.

Observa-se grande semelhança entre os perfis dos sistemas impregnados com íons carbonato e hidróxido. Para ambos, o consumo de H₂ inicia-se por volta de 300°C, e a 500°C, aproximadamente, atinge-se o máximo do primeiro pico da TPR, o qual é associado à redução dos íons Ce⁴⁺ superficiais [1,3-5]. Em seguida, o sinal é perturbado por um aumento brusco na condutividade térmica, ocasionando um pico negativo à cerca de 550°C, seguido de novo pico de consumo de H₂. Trata-se, portanto, de perfis cujo formato é típico de um óxido de cério de

alta área específica [1,4,5]. Além disso, conforme apresentado na Tabela-3.4, os consumos de H₂ para a amostra C400-K[OH] e C400-K[CO₃] são bem próximos.

Tabela 3.4: Consumos de H₂ na TPR e de O₂ na TPO, dos sólidos da série C400.

Amostra	Temp. calc.(°C)	TPR ₁ (μmol H ₂ /g)	TPR' (μmol H ₂ /g)	TPR ₂ (μmol H ₂ /g)	Total (μmol H ₂ /g)	TPO (μmol O ₂ /g)
C400 (a)	400	326	-118	195	403	169
C400-H ₂ O (a)	450	345	-104	204	445	172
C400-H (a)	450	372	-81	179	470	166
C400-K [OH] ^(b)	370	252	-25	138	365	-
C400-K[CO ₃] ^(b)	370	228	-17	103	315	133
C400-K [NO ₃] ^(b)	370	804	-	-	804	-
C400-Na (b)	370	503	-10	229	722	-
C400-Na (a)	450	500	-4	364	860	100
C400-Ba(1,3) (a)	370	454	-64	409	799	246
	450	426	-80	244	590	-
C400-Ba(8,8) (a)	370	1957 (c)	-	-	1957	486 (d)
	450	1417 (c)	-	-	1417	-
	600	861 (c)	-	-	861	-

TPR₁, TPR' e TPR₂ são, respectivamente, o consumo de H₂ na TPR para o primeiro pico de redução, a liberação de H₂ (pico negativo) e o consumo de H₂ para o segundo pico de redução.

TPO é o consumo de O₂ na TPO.

(a) TPR até 800°C

(b) TPR até 700°C

(c) Valor total = TPR₁ + TPR₂

(d) TPO realizada à Tamb por mais de 10h

Com relação a amostra C400-K[NO₃], as diferenças são visualmente significativas. Nesse caso não se verifica o pico negativo presente nas outras amostras, e o perfil se resume num único pico de consumo de hidrogênio, com o máximo entre 500 e 600°C. Segundo os dados da Tabela-3.4, a quantidade de H₂ consumida pela amostra C400-K[NO₃] é bem superior ao consumo obtido nos outros sólidos. Portanto, as diferenças observadas mostram que o ânion do precursor utilizado na etapa de impregnação pode influir nos resultados de TPR.

Devido a esse comportamento anômalo, e principalmente pelo fato de precursores à base de nitrato serem largamente empregados na preparação de catalisadores, decidiu-se estudar com maior ênfase o papel do ânion nitrato em CeO₂ dopado com alcalinos e alcalinos terrosos. A influência específica dos ânions nitrato foi analisada em CeO₂ dopado com HNO₃ (C400-H).

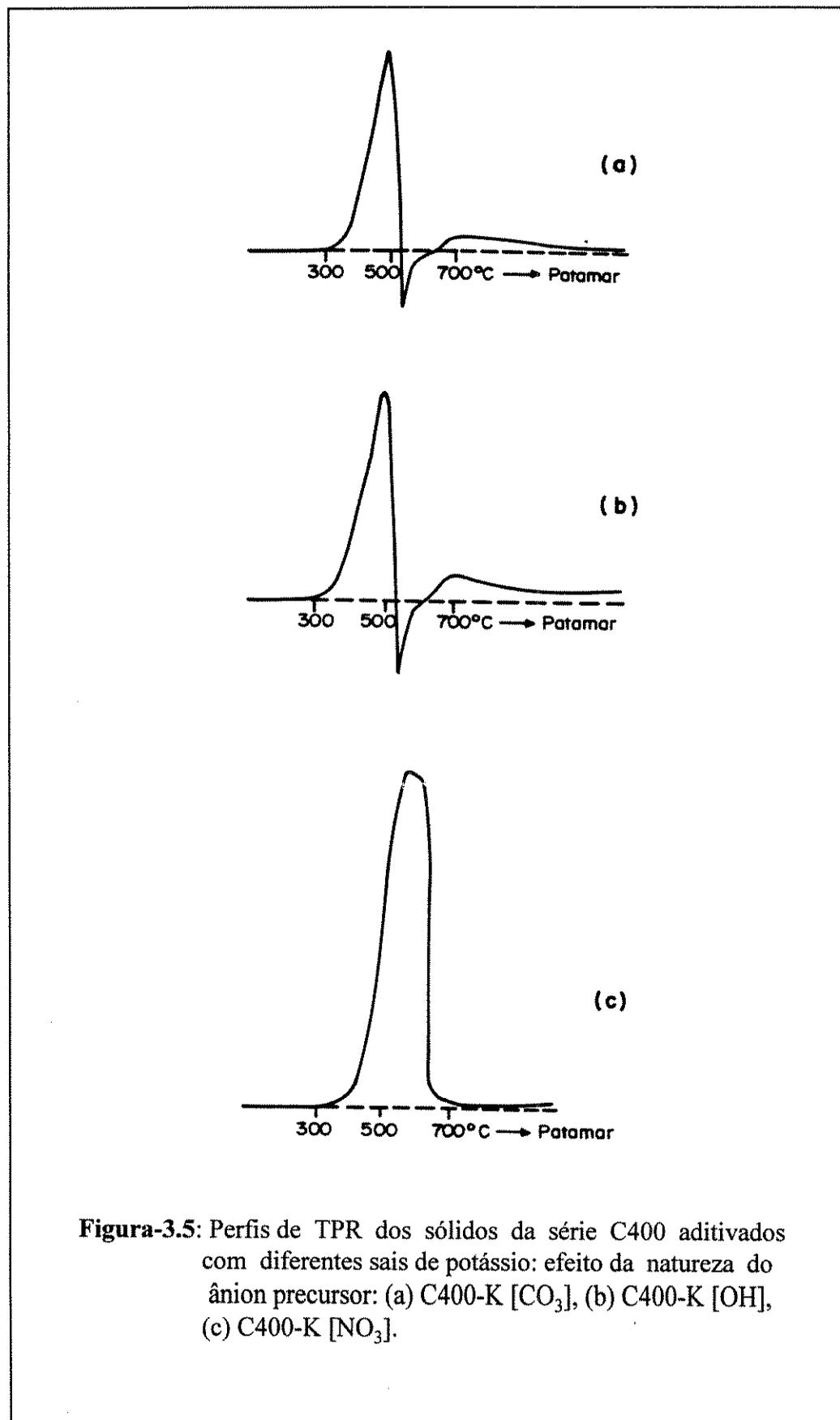
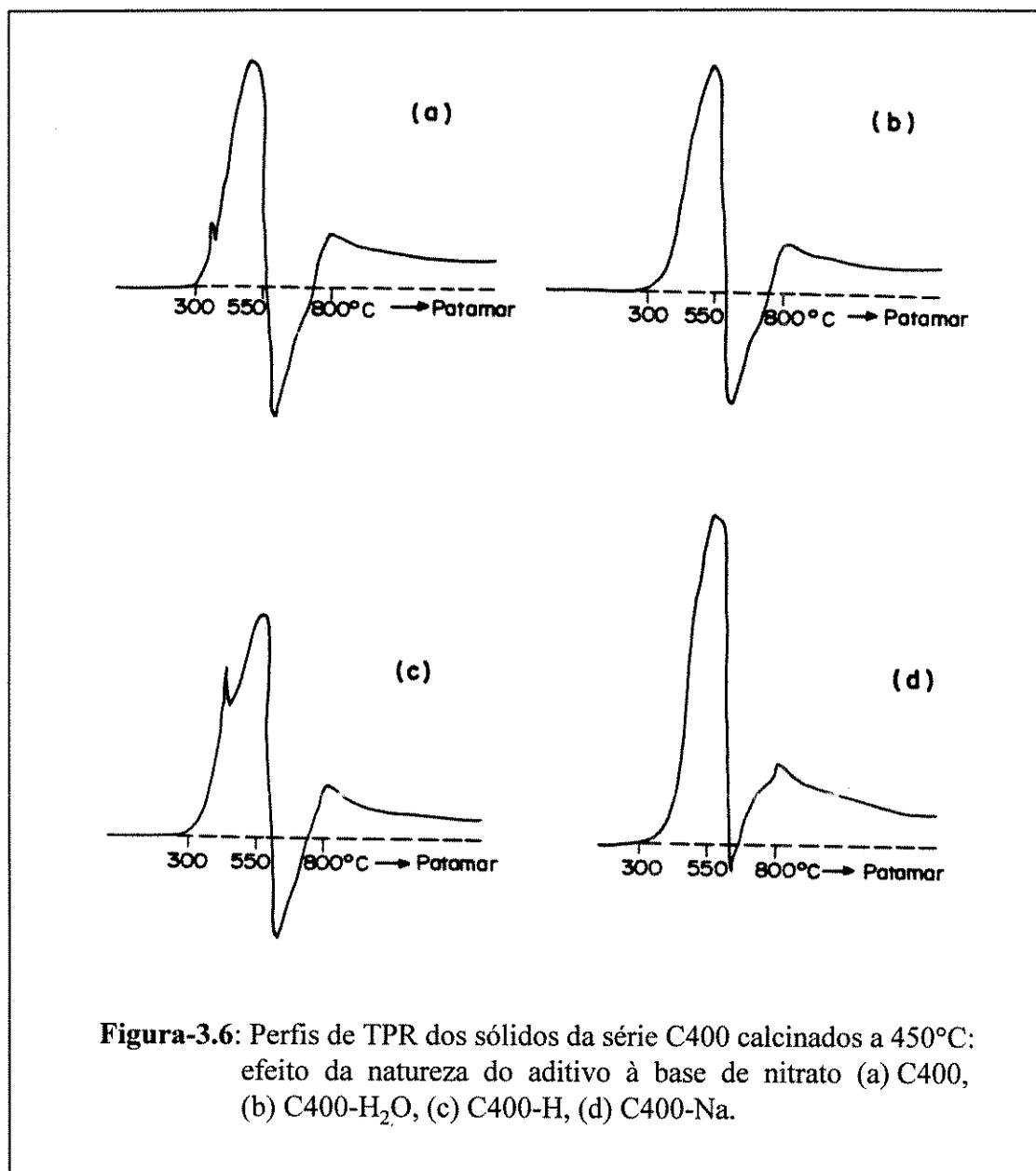


Figura-3.5: Perfis de TPR dos sólidos da série C400 aditivados com diferentes sais de potássio: efeito da natureza do ânion precursor: (a) C400-K [CO_3], (b) C400-K [OH], (c) C400-K [NO_3].

A Figura-3.6 apresenta os perfis de TPR de sólidos da série C400 impregnados com H_2O , HNO_3 e NaNO_3 , e calcinados a 450°C para garantir completa decomposição dos nitratos [5,6]. Como comparação realizou-se também a TPR do óxido de cério de referência (C400).



De maneira geral, as amostras apresentam perfis semelhantes, observando-se apenas alterações em alguns dos picos. É o caso da presença de um pico adicional no perfil dos sólidos C400 e C400-H, entre 300 e 400°C , ausentes nos perfis de C400- H_2O e C400-Na. Uma primeira interpretação deste pico poderia considerar a redução de um outro tipo Ce^{4+} , diferente dos íons reduzidos no pico principal, onde ocorre a redução da superfície do CeO_2 . Como o sólido C400 foi calcinado a 400°C , temperatura inferior à dos demais (450°C), realizou-se uma TPR para as amostras C400- H_2O , C400-H e C400-Na calcinadas a 370°C . A Figura-3.7.a apresenta o perfil TPR do sólido C400- H_2O , onde se constata agora a presença

do mesmo pico observado em C400, entre 300 e 400°C. Portanto, trata-se provavelmente de um pico associado à presença de impurezas que, no caso da amostra C400- H_2O , a calcinação a 450°C foi suficiente para eliminá-las.

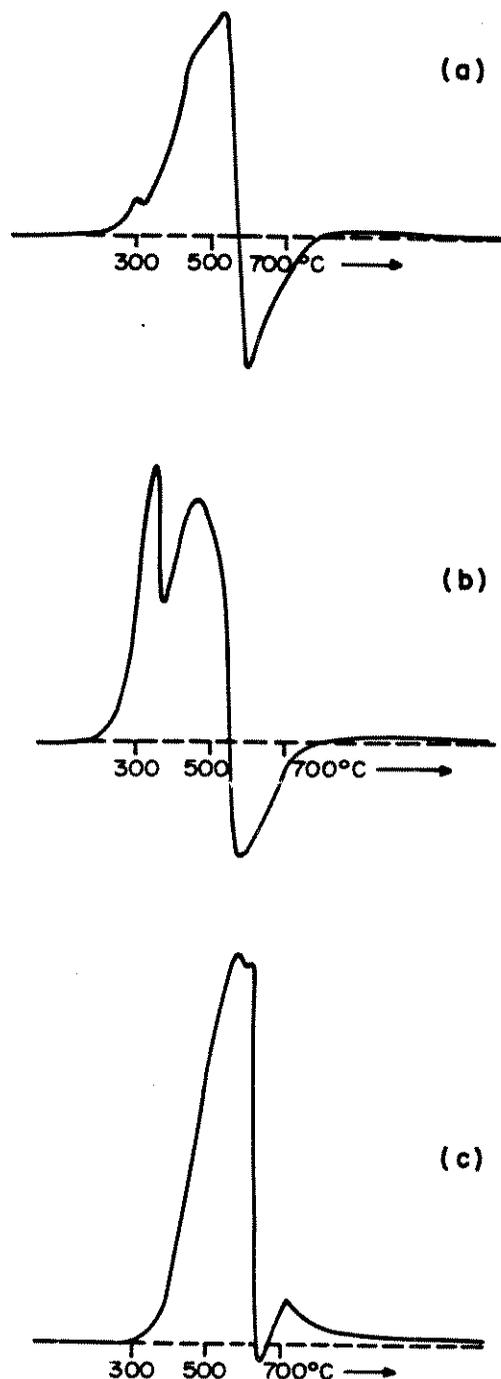


Figura-3.7: Perfis de TPR dos sólidos da série C400 calcinados a 370°C: efeito da natureza do aditivo à base de nitrato (a) C400- H_2O , (b) C400-H, (c) C400-Na.

O mesmo não ocorre para o sólido C400-H. Analisando-se seu perfil de TPR (Figura-3.6 (c)), nota-se que esse pico associado às impurezas é nitidamente maior que o observado para o sólido C400, apesar de sua calcinação a 450°C. Comparando esse perfil com o obtido para a amostra C400-H calcinada à 370°C (Figura-3.7.b), nota-se a presença do pico em questão, mas agora muito mais intenso. Assim, no caso do sistema C400-H, a calcinação colaborou para decompor parte dessas impurezas mas não foi suficiente para eliminá-las por completo.

Essas impurezas estão provavelmente associadas à presença de nitratos (vide Tabela-2.1) ou carbonatos presentes na amostra original C400 e confirmados por análise de infravermelho (item 1.4), que poderiam não ter sido completamente eliminados durante a calcinação, e sofreriam redução ou decomposição durante a TPR, interferindo assim no perfil e no consumo de H₂, conforme pode-se observar na Tabela-3.4.

Aparentemente, o sólido C400-Na não apresenta em seus perfis de TPR esse pico associado às impurezas, para ambas as temperaturas de calcinação analisadas. Nos dois casos (Figuras-3.6.d e 3.7.c), observa-se um grande pico de consumo de hidrogênio o qual, segundo a literatura, estaria associado à redução superficial do óxido de cério. Contudo, uma análise mais cuidadosa deste pico revela que ele resulta de uma combinação de dois picos. Assim é possível que um deles também esteja associado à eliminação ou redução de impurezas, como no caso dos sólidos C400, C400-H₂O e C400-H. Entretanto, na amostra C400-Na, o pico de redução associado às impurezas ocorre a uma temperatura mais elevada, sendo, portanto, estabilizadas pela presença de Na.

A amostra C400-Na apresenta outra diferença importante em relação às demais: uma menor intensidade do pico negativo. Este comportamento parece estar associado à combinação CeO₂-alcalino-nitrato, uma vez que um comportamento similar foi observado para a amostra C400-K[NO₃] (Figura-3.5.c). Já os perfis de TPR dos sistemas C400-K, preparados a partir do hidróxido ou carbonato (Figuras-3.5.a e 3.5.b) apresentam um pico negativo semelhante ao da amostra C400-H₂O.

A adição de bário ao CeO₂ foi também analisada, onde avaliou-se o efeito do teor do aditivo (1,3 e 8,8%), além da influência da temperatura de calcinação (370, 450 e 600°C) para a amostra de maior teor do metal. A Figura-3.8 apresenta os perfis de TPR obtidos. Para a amostra com baixo teor em bário (Figura-3.8.a), o perfil é diferente do obtido para a amostra contendo sódio (3.6.d), apresentando um pico negativo bem maior. Porém, um aumento no teor de bário acaba eliminando o pico negativo do perfil de TPR, além de aumentar o valor de TPR₁ (Tabela-3.4). Observa-se que a temperatura de calcinação também modifica significativamente os perfis de redução, o que pode estar relacionado à eliminação de impurezas e alterações na textura do material.

No perfil de TPR de C400-Ba (8,8) calcinado a 370°C (Figura-3.8.b), observa-se um pico a baixa temperatura (480°C, aproximadamente), que assemelha-se ao da amostra C400-Na, presente também em C400-Ba (1,3) (Figura-3.8.a) o qual estaria associado a perturbações ocasionadas por espécies nitrato ou carbonato, conforme exposto anteriormente. Após calcinação a 450°C (Figura-3.8.c), este pico não é tão visível, mas ainda se observa um pequeno ombro no perfil. Para a temperatura de 600°C (Figura-3.8d), houve nítida

sinterização deste material, com forte diminuição de sua área específica, sendo este, provavelmente, o fator responsável pela diminuição do primeiro pico de redução. Observa-se, também, que nessas amostras de alto teor em bário não houve a formação do pico negativo, como também observado para C400-Na e C400-K[NO₃] (preparadas a partir de sais de nitrato).

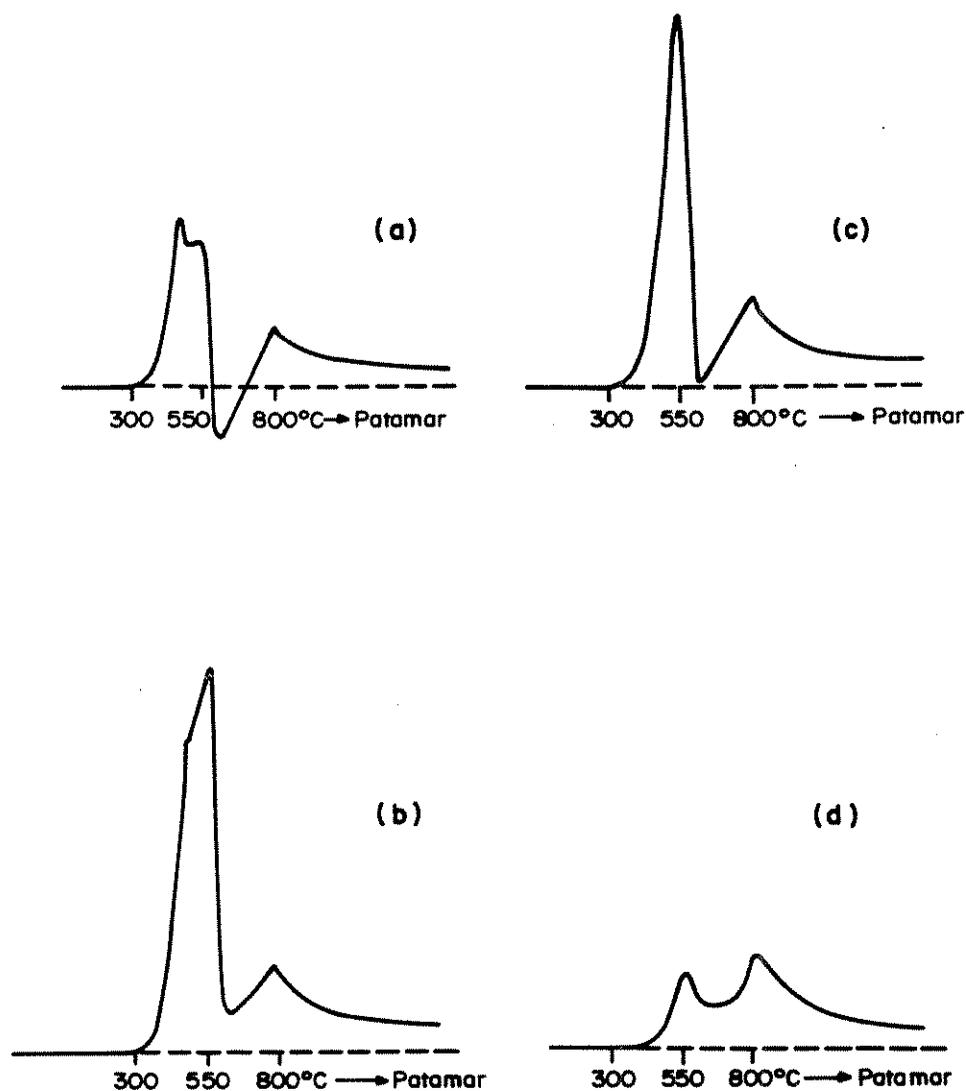
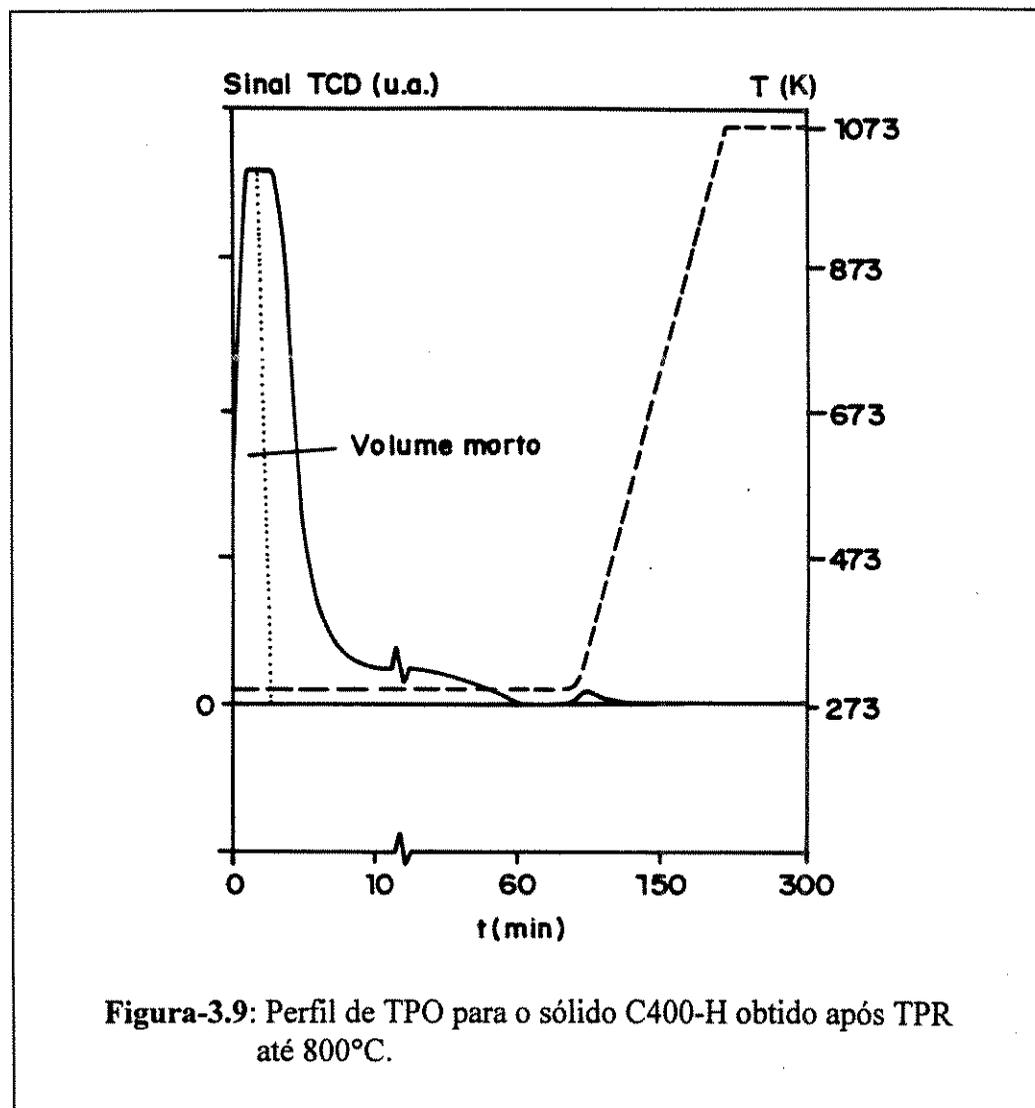


Figura-3.8: Perfis de TPR para amostras dopadas com bário: efeito do teor em bário e da temperatura de calcinação dos sólidos. (a) C400-Ba(1,3) calcinado a 450°C, (b) C400-Ba(8,8) calcinado a 370°C, (c) C400-Ba(8,8) calcinado a 450°C, (d) C400-Ba(8,8) calcinado a 600°C.

Assim, os resultados obtidos sugerem que as impurezas naturalmente presentes nas amostras de CeO_2 (caso dos carbonatos), bem como as introduzidas pela própria impregnação (nitratos), são as principais responsáveis pela mudança no perfil de TPR do óxido de cério, reduzindo-se ou sendo eliminadas durante toda a TPR. Uma calcinação a uma temperatura mais elevada pode eliminá-las do sistema, porém introduz alterações estruturais, como a sinterização, que implica numa perda de área específica nem sempre desejável.

Em suma, conclusões sobre o efeito da natureza do alcalino (Na, K, e Ba), com base nos resultados de TPR unicamente, ficam comprometidas devido as perturbações ocasionadas pelas impurezas presentes.

Uma forma de avaliar a coerência desses resultados é compará-los com o consumo de oxigênio durante a oxidação a temperatura programada (TPO). A Figura-3.9 mostra o perfil de TPO da amostra C400-H, após TPR até 800°C .



Observa-se que a maioria do oxigênio presente na mistura He-O₂ utilizada, é consumido à temperatura ambiente, e apenas uma pequena quantidade é consumida à uma temperatura mais elevada, mas que não ultrapassa 100°C. Esse fato pode ser uma indicação da presença de estruturas do tipo hexagonal, mais estáveis e que não se reoxidam à temperatura ambiente. Além disso, pode também haver a contribuição de limitações cinéticas, pois quando a amostra está submetida a um fluxo de O₂ à temperatura ambiente, por um período de tempo mais curto que o normalmente utilizado (cerca de 1h), observa-se um aumento no pico de consumo de O₂ durante a TPO. Por outro lado, um período de tempo mais prolongado diminui esse pico, algumas vezes fazendo-o desaparecer. As demais amostras estudadas, cujo tempo de permanência em O₂ a temperatura ambiente foi mantido constante, apresentaram um comportamento semelhante.

O uso dos resultados de TPO na análise do comportamento oxirredutor do catalisador, a princípio, deve fornecer um valor da fração de redução (nº de átomos de Ce³⁺ / nº de átomos de Ce⁴⁺) mais próximo do real. Considerando-se que para cada dois átomos de cério reduzidos precisa-se de uma molécula de O₂ para que os mesmos se reoxidem, tem-se, então: consumo de O₂ durante a TPO = [consumo de H₂ durante a TPR (TPR_{total})]/2. Uma análise dos dados da Tabela-3.4, mostra uma discordância entre tais valores, naturalmente esperada no caso de amostras dopadas com nitrato já que estes contém ânions que não foram eliminados durante a calcinação, e que interferem na TPR. Porém, mesmo no caso de C400-H₂O, onde o pico de TPR associado a impurezas parecia ter sido eliminado, há uma diferença importante entre os resultados obtidos por TPO e TPR (pelo menos 26%). Isso sugere que outras impurezas, diferentes de íons nitrato, devem estar interferindo no sinal do TCD, possivelmente espécies carbonatos que também se reduzem ou são decompostas durante a TPR.

No caso de amostras dopadas com bário, os resultados de TPO não confirmaram a elevada redução indicada pela TPR, porém são bem superiores ao da amostra dopada com sódio.

Uma estimativa da fração de cério reduzido, com base nos resultados da TPO, levou aos seguintes resultados: 11,7% para C400, C400-H₂O e C400-H. Na presença de sódio esse valor diminui para 7%, e para o bário aumenta para 17%, no caso da amostra C400-Ba(1,3), atingindo 33,5% para C400-Ba(8,8). Assim, segundo os resultados de TPO, a presença de sódio dificulta a redução do CeO₂, enquanto a adição de bário, ao contrário, aumenta a capacidade de redução do óxido de cério, de maneira proporcional ao teor deste alcalino-terroso.

É importante esclarecer que a TPO também tem suas limitações. A sua realização por um período longo à temperatura ambiente pode conduzir a erros importantes de quantificação se a cinética de reoxidação da amostra for muito lenta.

1.3.2- Óxidos de Cério de Baixa Área Superficial (Série C850)

Os perfis de TPR encontrados na literatura [1,7-9] para este tipo de cério de baixa área específica, apresentam dois picos: o primeiro relacionado à redução da superfície do óxido, e o segundo associado à redução de seu interior, o qual, normalmente, aparece interrompido pela finalização da rampa de temperatura.

Os perfis de TPR obtidos para a série C850 são apresentados na Figura-3.10. O comportamento dos sólidos C850- H_2O e C850-H (Figuras-3.10.a e 3.10.b) é muito semelhante, com os dois picos bem nítidos, conforme o esperado. Na presença de sódio o primeiro pico não está presente. Uma possível explicação seria a formação de uma película de Na ao redor da partícula, tornando os íons Ce^{4+} menos acessíveis e, conseqüentemente, impedindo a redução da superfície. Com o aumento da temperatura, a redução se processaria de maneira global, incluindo tanto a redução da superfície quanto a do interior, levando à presença de um único pico no perfil de redução.

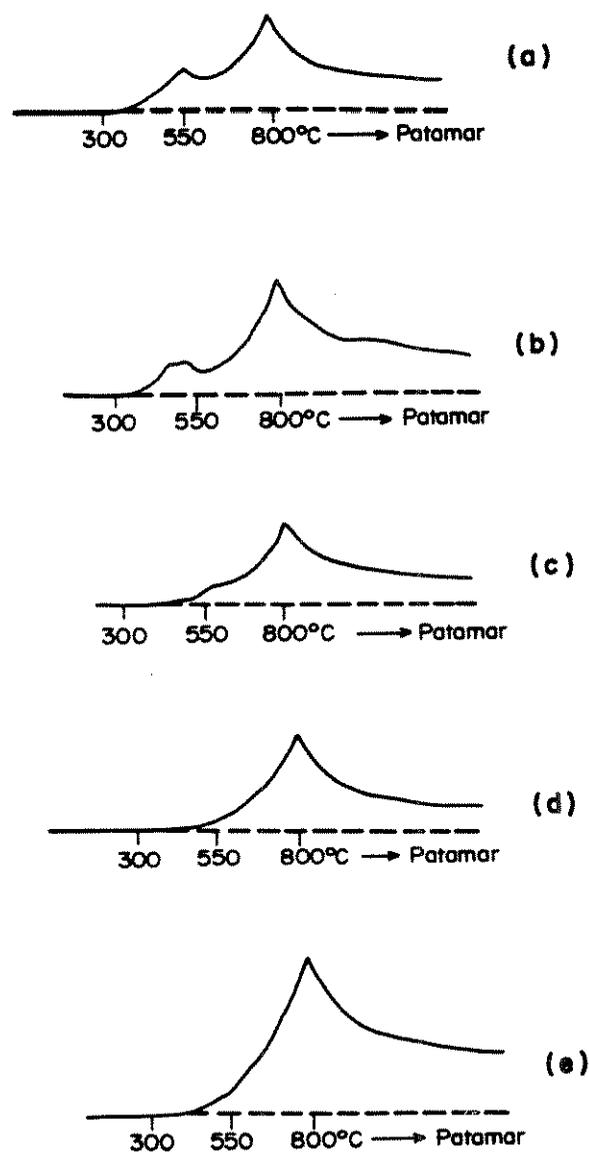
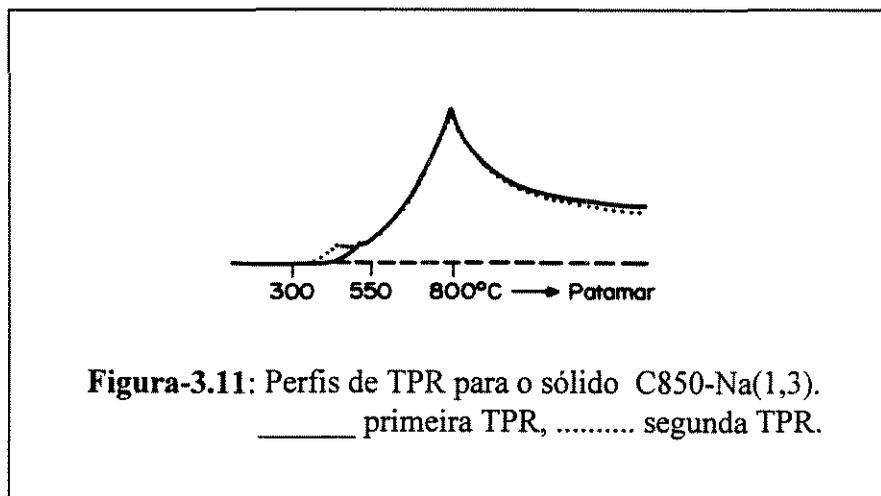


Figura-3.10: Perfis de TPR dos sólidos da série C850. (a) C850- H_2O , (b) C850-H, (c) C850-Ba(1,2), (d) C850-Na(0,3) e (e) C850-Na (1,3).

A realização de uma segunda TPR (TPR_{II}) para o sólido C850-Na(1,3), precedida de TPO, mostra o delineamento de um pequeno pico de redução inicial (Figura-3.11). Provavelmente, após a primeira TPR, houve penetração do sódio para o interior da partícula e/ou o seu acúmulo em partículas maiores, descobrindo parte da superfície. Contudo, a intensidade deste pico inicial foi ainda sensivelmente menor que a obtida com a amostra C850-H₂O.



A Tabela-3.5 apresenta os resultados obtidos a partir destes ciclos TPR/TPO, em termos de consumo de H₂ e O₂. Observa-se que houve uma concordância razoável entre os resultados de TPR e TPO, ou seja, os valores obtidos estão em razoável conformidade com a relação TPO = TPR/2, para os sistemas C850-H₂O (diferença de -6%), C850-H (\approx 14,5% de diferença) e para C850-Ba (diferença máxima de 8,9%). Para C850-Na essa diferença aumenta consideravelmente (36% para o catalisador com menor teor, na primeira TPR). Essas diferenças observadas entre os resultados de TPR e os de TPO sugerem que mesmo para as amostras calcinadas a 800°C, a TPR está computando outros efeitos além do da redução do óxido de cério. Essas perturbações podem ser ocasionadas pela presença de contaminantes, provavelmente carbonatos. Esta hipótese está de acordo com os resultados de Laachir [1] e Barbier et al. [10], que observaram a eliminação de CO a altas temperaturas, possivelmente devida à redução de carbonatos. Esse fenômeno, observado experimentalmente pela técnica de infravermelho "in situ", será discutido com maiores detalhes posteriormente.

Tabela-3.5: Consumo de H₂ e O₂ durante TPR e TPO, respectivamente, realizadas à 800°C

Amostra	TPR ($\mu\text{mol H}_2/\text{g}$)	TPO ($\mu\text{mol O}_2/\text{g}$)	TPR(II) ($\mu\text{mol H}_2/\text{g}$)	TPO(II) ($\mu\text{mol O}_2/\text{g}$)
C850-H ₂ O	346	184	-	-
C850-H	431	188	-	-
C850-Na (0,3)	332	122	-	-
C850-Na (1,3)	219	-	198	77
C850-Ba (1,2)	566	283	525	288

Analisando o comportamento oxirredutor das amostras em termos da fração de cério reduzida, calculada a partir dos resultados de TPO, obtém-se, aproximadamente, 13% para ambos os

sólidos C850- H_2O e C850-H. Na presença de sódio, os valores de TPO apontam uma redução de apenas 5,3%, com base na segunda TPO. Portanto o Na, como nos sistemas C400, dificulta a redução do óxido de cério. Para a amostra contendo bário, a fração de íons cério reduzidos aumenta para 19,5% e, portanto, a redução do CeO_2 é facilitada, como observado nos sistemas com CeO_2 de elevada área.

1.4 - Espectroscopia de Infravermelho

Com o intuito de analisar a presença de contaminantes nos sistemas catalíticos preparados, como, por exemplo, nitratos e carbonatos, foram realizados estudos com espectroscopia de infravermelho (pastilhas em KBr) das amostras da série C400, antes e após serem submetidas à TPR. Apesar da sua aplicação limitada, devido a precisão e à necessidade de se expor ao ar as pastilhas reduzidas, a técnica de IV pode permitir uma análise qualitativa da presença de contaminantes.

Na Figura-3.12 são apresentados os espectros de infravermelho obtidos para os sólidos da série C400 calcinados a 370°C , à exceção do sólido C400 original, analisado como fornecido pelo fabricante (temperatura de calcinação de 400°C). Para todas as amostras observam-se bandas largas entre 1700 e 1400 cm^{-1} , e entre 1100 e 800 cm^{-1} , atribuídas a espécies carbonatos/carboxilatos [11-13]. Pode-se também admitir a presença de H_2O fisicamente adsorvida (1580 - 1750 cm^{-1}) [14], e de íons formiato (1329 , 1369 , 1558 , 1587 cm^{-1}) [15]. Dentre os resultados, pode-se destacar o espectro referente a amostra C400-Ba(8,8), onde o alto teor em bário induziu o aparecimento de, no mínimo, cinco novos picos em relação a amostra de teor inferior (1,3%Ba). Tais bandas, estão provavelmente associadas a outros tipos de espécies nitrato e carbonato. Em todos os perfis também existe uma banda estreita a 1384 cm^{-1} , atribuída a íons nitrato [6,16], cuja intensidade depende da natureza do sólido analisado. A introdução de ácido nítrico ou de alcalinos acarreta um aumento importante dessa banda.

Verificou-se que os espectros de I.V. do sólido C400-Na calcinado a 370 e 450°C , pouco diferiram, mas no caso do bário, comparando-se os espectros da amostra C400-Ba (1,3) calcinada a 370 e 450°C (Figura-3.13), observa-se que a banda correspondente ao nitrato reduziu de tamanho, podendo indicar que o nitrato interage menos fortemente com o bário do que com o sódio.

As amostras da série C850 apresentam perfis de I.V. muito semelhantes entre si e bem menos complexos que os da série C400, como exemplificado pelo espectro do sólido C850- H_2O (Figura-3.14.a). Nestas amostras observam-se poucas bandas referentes a carbonatos e não mais se visualiza a presença de nitratos. Estes também desaparecem completamente após redução e reoxidação das amostras da série C400, como observado pelos espectros apresentados na Figura-3.14.b.

É importante ressaltar que a maior parte das espécies nitrato detectadas foram provavelmente formadas devido à introdução dos alcalinos, durante a etapa de impregnação, a partir dos ânions dos sais empregados. Por outro lado, como carbonatos não foram adicionados propositalmente, as espécies tipo carbonato detectadas podem ter sido originadas por um contato do óxido de cério com o ar. O próprio CeO_2 de base (sólido C400) já apresenta essas espécies adsorvidas em sua superfície, além de nitratos residuais resultantes do seu processo de preparação industrial.

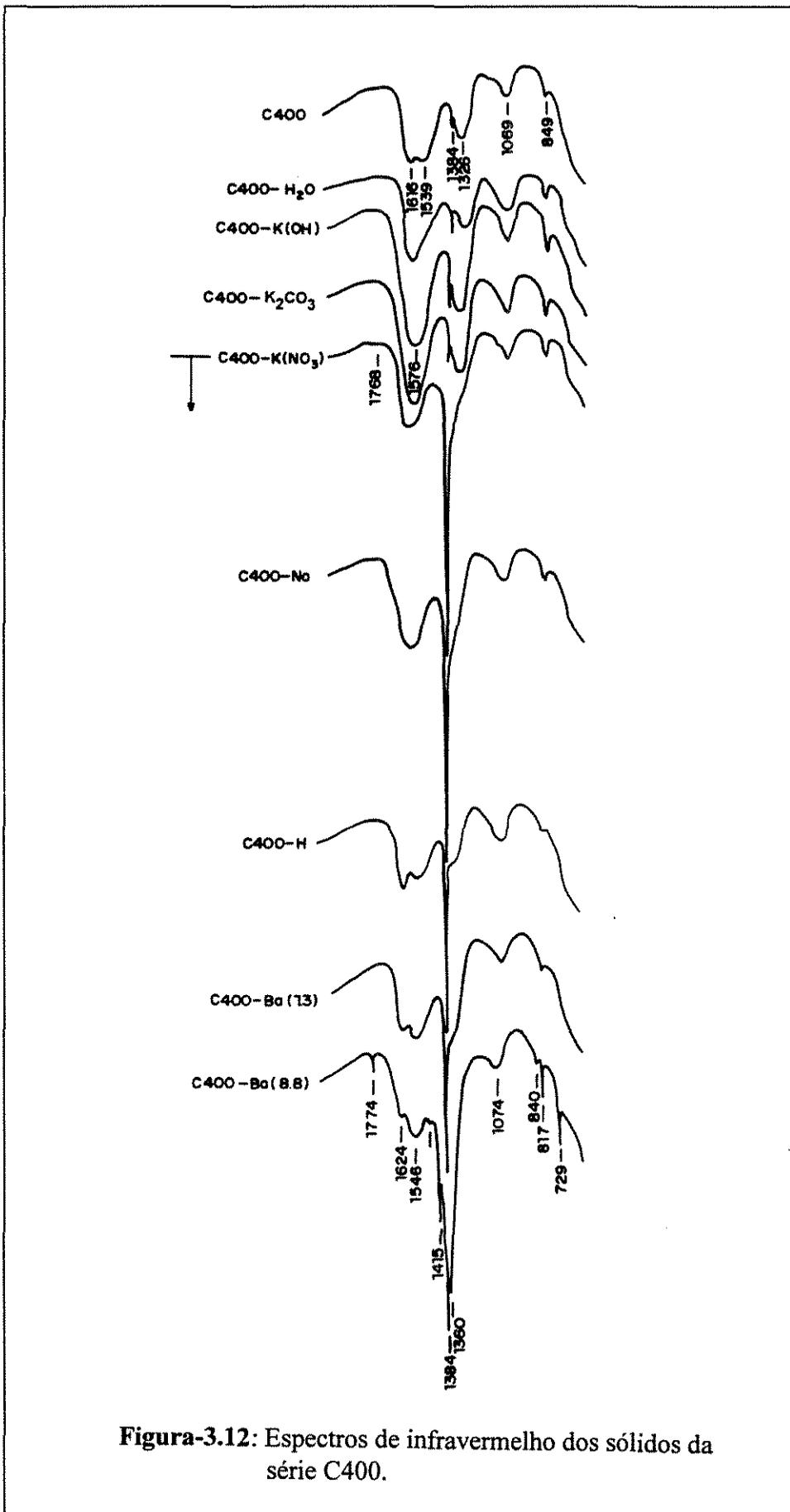
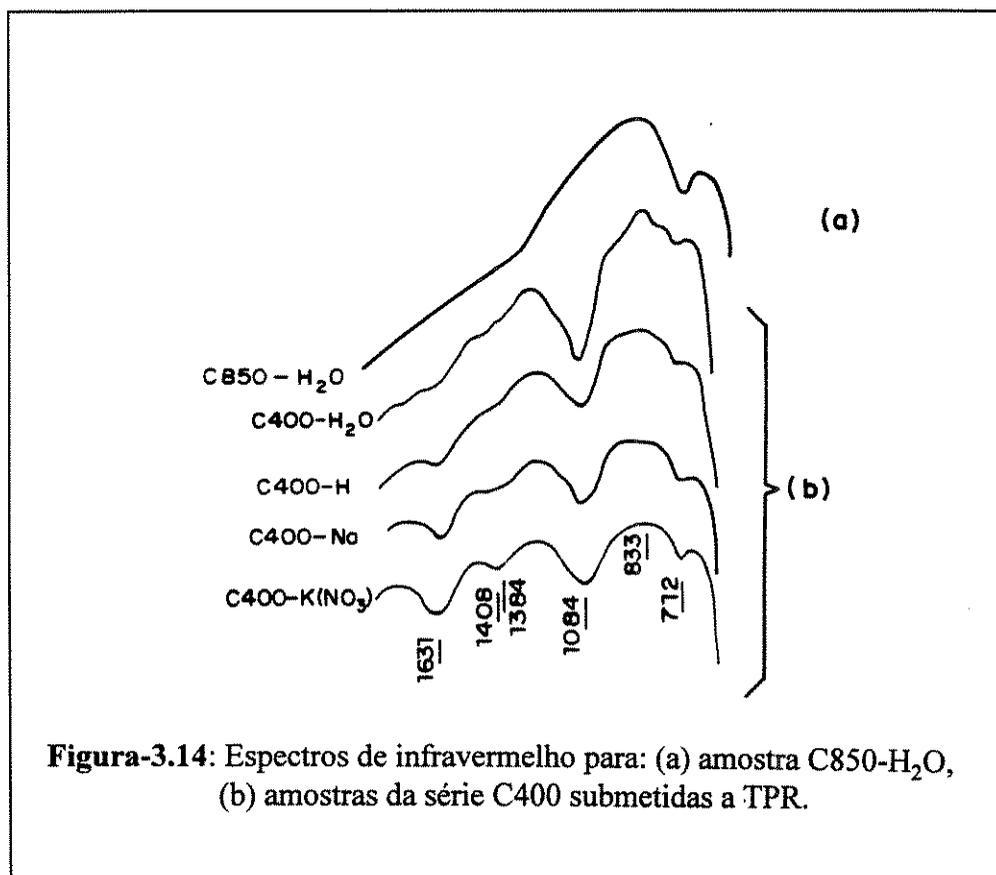
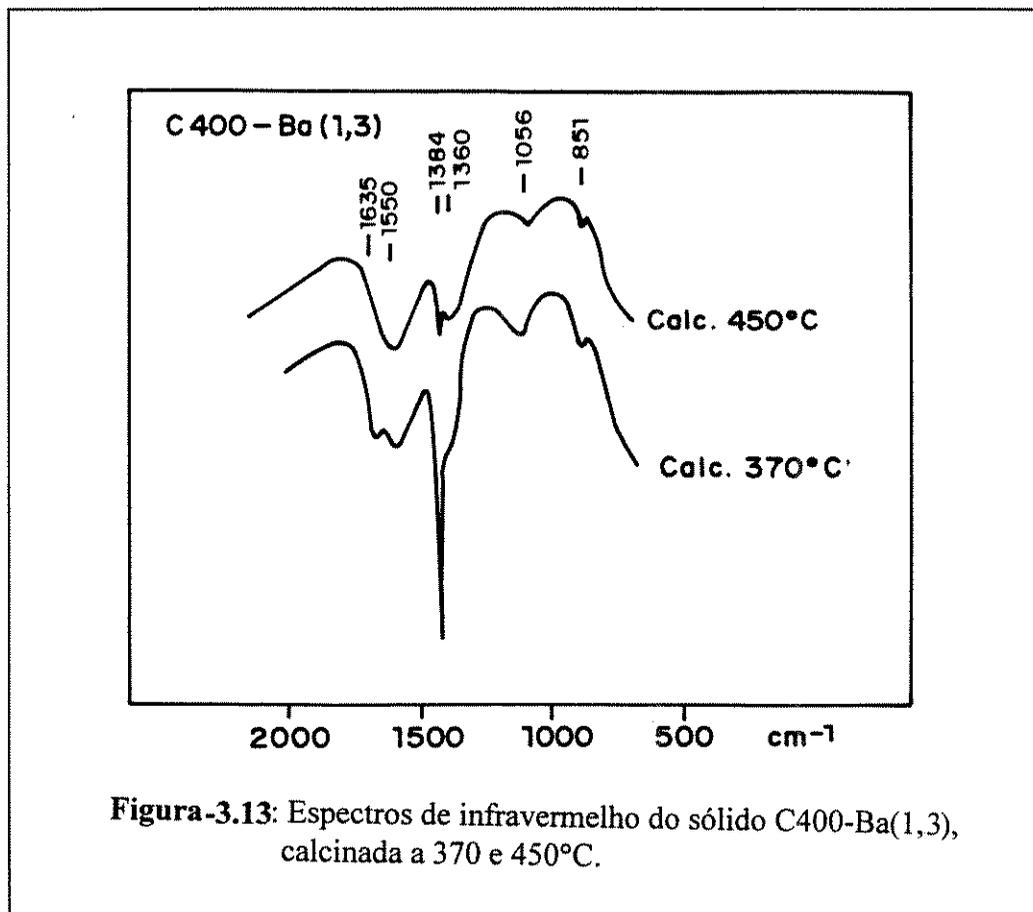


Figura-3.12: Espectros de infravermelho dos sólidos da série C400.



1.5- TPR por Termogravimetria e Análise por Espectrômetro de Massas Quadripolar

A presença de contaminantes relativamente estáveis nas amostras de CeO_2 estudadas e que evoluem com a temperatura, mostrou a necessidade de se realizar um estudo termogravimétrico e assim acompanhar a variação de massa durante aquecimento programado do sistema sob atmosfera de H_2 (análoga à utilizada nos experimentos de TPR tradicional). Essa técnica possibilitou determinar a temperatura de decomposição das espécies presentes. A utilização de um espectrômetro de massa acoplado ao sistema termogravimétrico possibilitou, além do acompanhamento da variação de massa da amostra estudada, a análise dos gases gerados durante a TPR. É importante ressaltar que, ao contrário da TPR tradicional, não foi realizado um pré-tratamento das amostras antes da TPR e que, neste caso, o hidrogênio não percola o leito de sólido. Assim, qualquer comparação entre as técnicas de TPR empregadas, deve levar em conta esses aspectos. Portanto, as análises serão utilizadas apenas qualitativamente.

A Figura-3.15 apresenta as variações de massa (DTG) durante a TPR das amostras C400- H_2O , C400-H, C400-Na e C400-K, todas calcinadas à 370°C . Para a amostra C400- H_2O , obteve-se uma curva praticamente linear até a temperatura de 450°C , aproximadamente, indicando a ausência de qualquer fenômeno envolvendo variação de massa nesse intervalo de temperatura. Após 500°C , nota-se uma discreta variação de massa, associada à redução da superfície, seguida de uma variação mais significativa atribuída ao início da redução dos íons cério do interior. A princípio essas variações são esperadas pois com a redução do CeO_2 ocorre a liberação de H_2O . Para o sólido C400-H, entre 300 e 400°C , aparecem dois picos nítidos de variação de massa, nesse caso relacionados à liberação e/ou redução de espécies nitrato, fracamente adsorvidas no sólido. Nesse caso o processo é acompanhado pela liberação de H_2O e de espécies nitrogenadas. No caso das amostras dopadas com alcalinos, C400-K e C400-Na, a partir de 400°C já se inicia um processo de perda de massa muito significativo, que finaliza por volta dos 600°C . Essas variações intensas de massa não devem ser ocasionadas, predominantemente, pela redução do óxido de cério que também ocorre nessa faixa de temperatura. Ao contrário, aparentemente são devidas à redução de carbonatos e, principalmente, de nitratos, agora mais fortemente adsorvidos no sólido pela provável estabilização térmica conferida pelos alcalinos, conforme se conclui baseado nos resultados obtidos com o espectrômetro de massas.

As Figuras-3.16 e 3.17 mostram a evolução de algumas razões m/e , em função da temperatura de redução. Seguindo a evolução da razão $m/e=2$ (Figura-3.16), que corresponde ao hidrogênio, pode-se observar duas diferentes regiões de consumo de H_2 (diminuição da pressão parcial de hidrogênio): a primeira com o máximo por volta de 500°C e a segunda abaixo de 700°C , que corresponde à temperatura final da rampa de aquecimento. Nota-se que dentre os sólidos analisados, a amostra contendo sódio apresenta o menor consumo de H_2 , ou seja, pode ter sofrido menor grau de redução. Ao contrário, a amostra com potássio apresenta o primeiro pico maior que os demais sólidos. Em paralelo ao consumo de hidrogênio, o sinal $m/e=18$ (principalmente água) também apresentou dois picos de aumentos de pressão parcial ligeiramente deslocados.

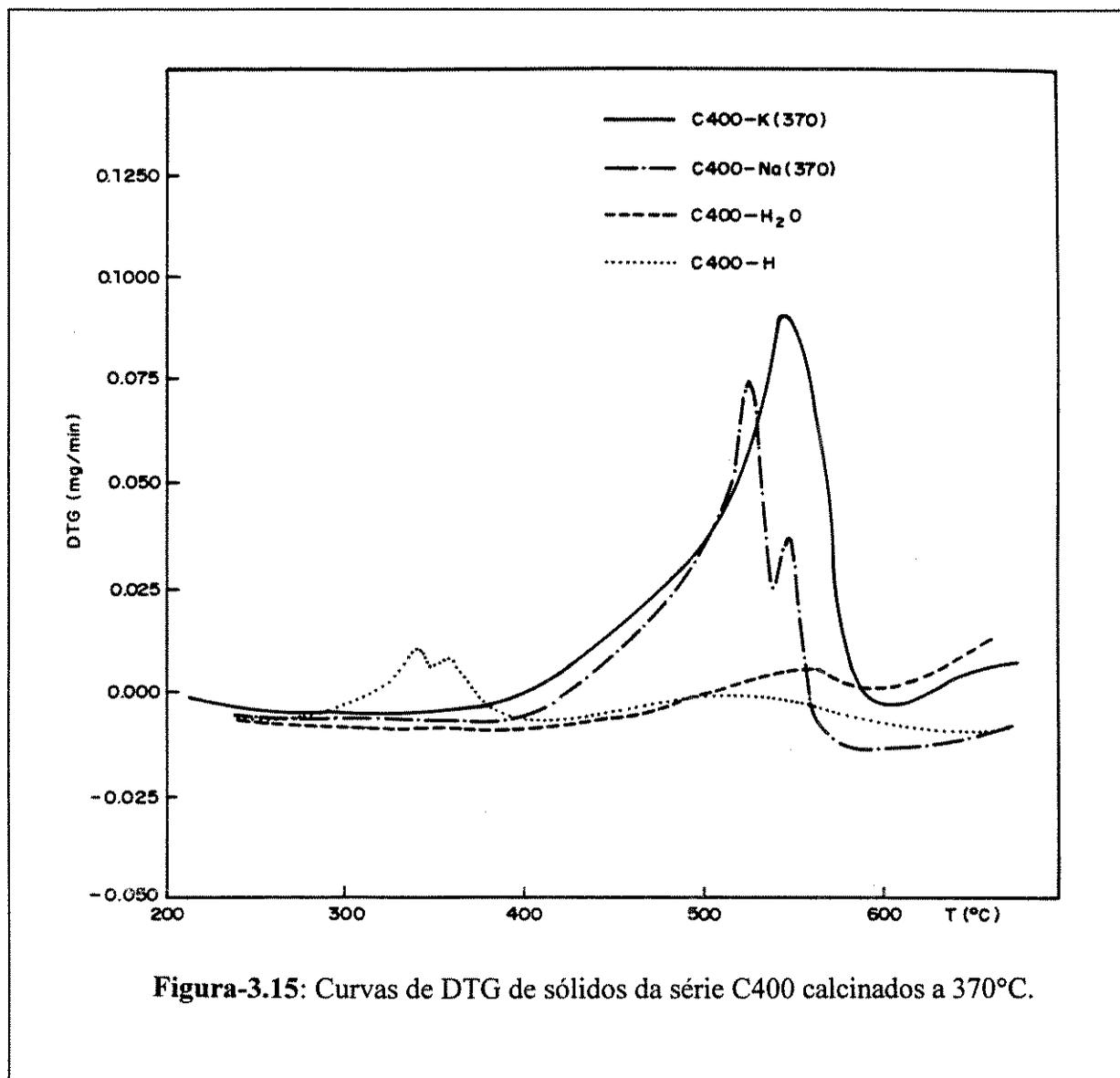


Figura-3.15: Curvas de DTG de sólidos da série C400 calcinados a 370°C.

As razões $m/e=28$ e $m/e=44$ são interessantes de se analisar com maior detalhe. No caso da amostra C400-H₂O (Figura-3.17.a), ambas as razões mostram um pico por volta de 190°C e outro a 630°C, isto é, antes do final da rampa de aquecimento. Em outras palavras, um importante aumento de pressão parcial, provavelmente devido às liberações de CO_2 ($m/e=44$) e CO ($m/e=28$), é observado antes e após o primeiro consumo de hidrogênio ter sido detectado. Essas variações de pressão parcial, principalmente a detectada a alta temperatura, devem influenciar a forma do perfil de TPR obtido pelo equipamento tradicional, quando CO e CO_2 não são devidamente retidos no filtro de peneira molecular.

Para a amostra C400-H (Figura-3.17.b), a principal diferença com relação ao perfil anterior está no aparecimento de um pico para $m/e=30$, entre 300 e 350°C, provavelmente referente à liberação de espécies nitrogenadas, associado à liberação de NO .

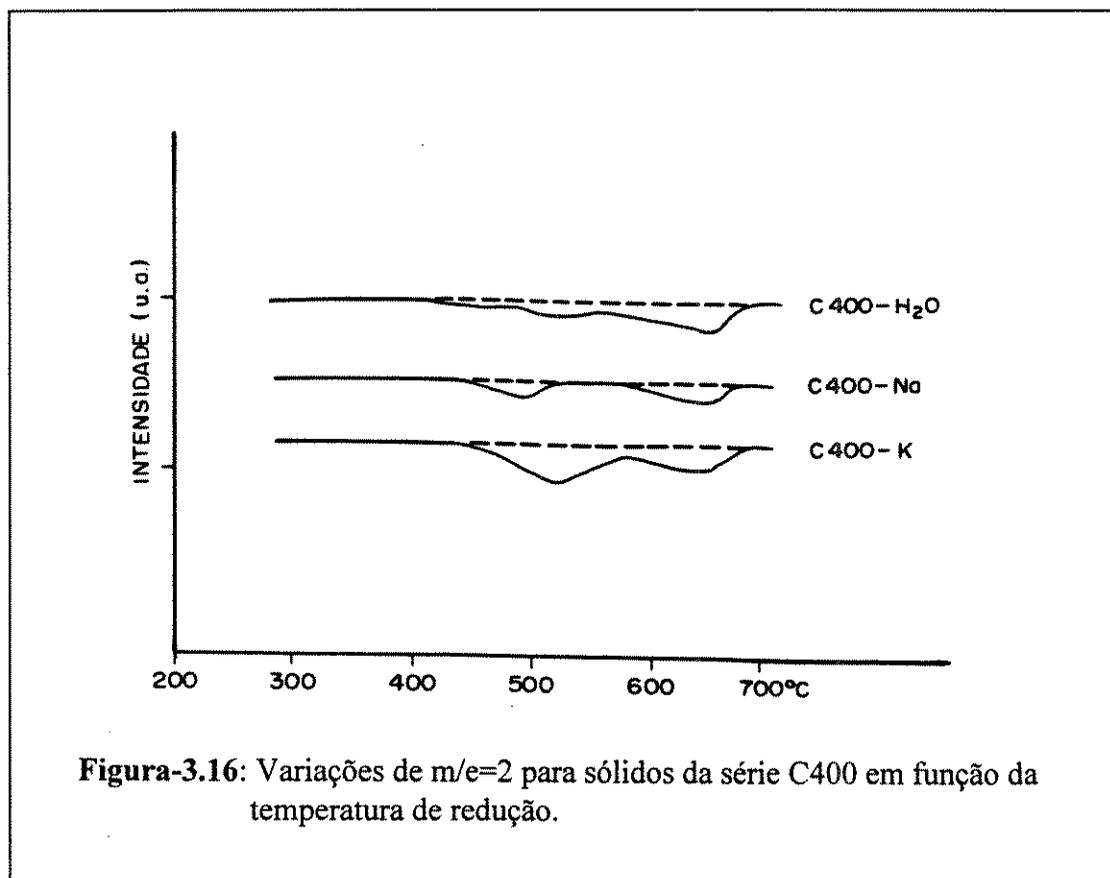


Figura-3.16: Variações de $m/e=2$ para sólidos da série C400 em função da temperatura de redução.

No caso das amostras C400-Na e C400-K (Figura-3.17(c) e (d)), a situação é mais complexa: os picos correspondentes às razões $m/e=28$ e $m/e=12$ apresentam seus máximos a temperaturas diferentes. Isto parece indicar que $m/e=28$ não é apenas devido ao monóxido de carbono, mas pode também estar relacionado à espécie nitrogenada ou ao nitrogênio ($m/e=28$), ligado ao fato de se observar um imenso pico de NO ($m/e=30$), tanto para a amostra contendo sódio como para aquela contendo potássio. As variações observadas com $m/e=12$ são as que acompanham o perfil de $m/e=44$, ou seja, correspondem à saída de CO_2 .

Estes resultados reforçam a hipótese de que a introdução de alcalinos oriundos de sais de nitrato, em CeO_2 , pode acarretar importantes perturbações durante a realização de uma TPR. Os alcalinos podem estabilizar os nitratos que são decompostos e/ou reduzidos a temperaturas mais elevadas, coincidindo com a temperatura onde ocorre a redução do óxido de cério.

1.6- TPR em Equipamento Tradicional acoplado a um Espectrômetro de Massas

Embora as informações obtidas pela termogravimetria associada a um espectrômetro de massas confirmem a possibilidade de perturbações ocasionadas pelas espécies nitrato e carbonato durante a TPR, para se ter maiores detalhes sobre o consumo de H_2 e sobre a eliminação de compostos, o espectrômetro de massas foi acoplado ao equipamento tradicional de TPR. Isso minimiza os efeitos de difusão que podem perturbar a análise, principalmente no que se refere à compreensão do pico negativo.

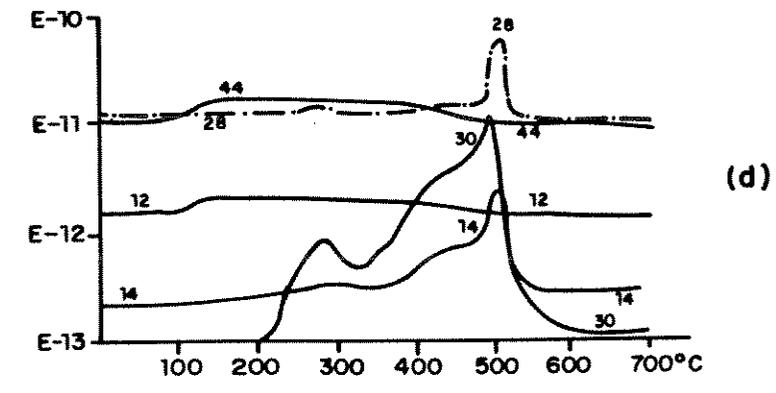
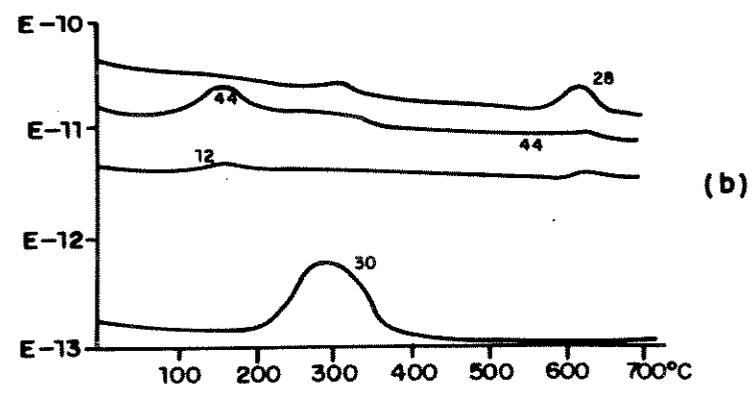
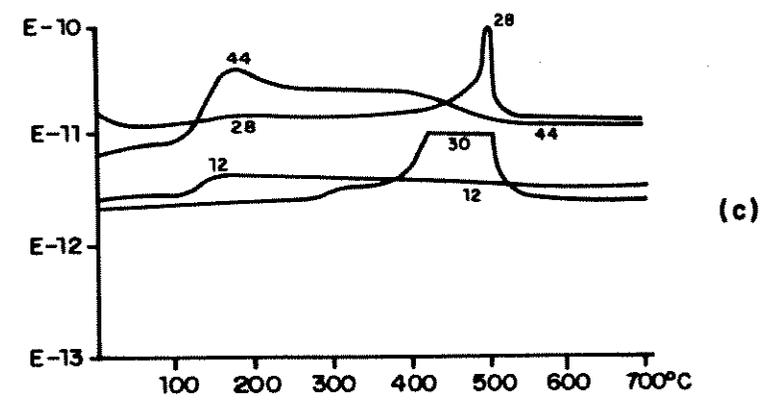
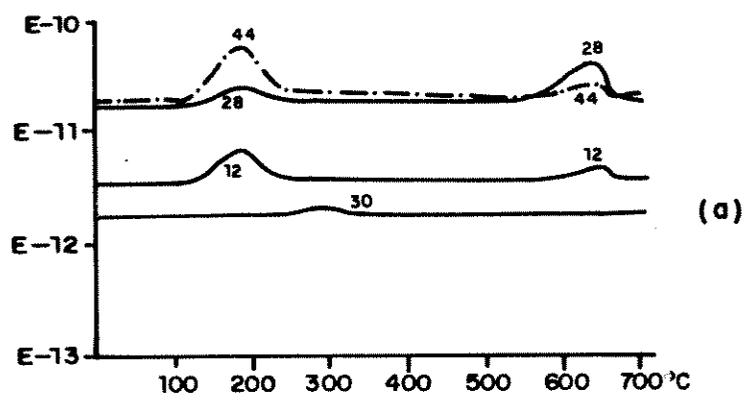


Figura-3.17: Variações de $m/e = 12, 28, 30$ e 44 , em função da temperatura de redução. (a) C400- H_2O , (b) C400-H, (c) C400-Na e (d) C400-K. Amostras calcinadas a 370°C .

A Figura-3.18 permite comparar os perfis de $m/e=2$ para os sólidos C400, C400-H, C400-Ba, C400-Na e C400-K [OH] calcinados a $450^\circ C$. Nesses perfis a relação *escala de intensidade do sinal / massa da amostra* foi mantida constante, permitindo a comparação direta dos resultados. Observa-se, claramente, a existência de duas regiões de consumo de H_2 separadas por um pico de liberação de hidrogênio; à exceção do caso do sólido C400-Na (Figura-3.18.d), para o qual não se observa o pico negativo e o consumo de H_2 é muito maior que o das demais amostras analisadas.

De forma geral, o aspecto dos perfis de TPR obtidos em equipamento tradicional (Figuras-3.6.a, 3.6.c, 3.8.a, 3.6.d e 3.5.b) apresentam-se semelhantes aos respectivos perfis de $m/e=2$ (Figura-3.18), principalmente quando se considera os picos principais. Entretanto, uma análise mais minuciosa dos mesmos revela algumas diferenças. Por exemplo, o pico negativo, quando comparado ao pico associado à redução da superfície externa, é proporcionalmente maior no perfil de TPR tradicional que no obtido via espectrômetro de massas. Para o sólido C400-Na, o pico negativo no perfil de TPR (Figura-3.6.d) não é visualizado no perfil de $m/e=2$ (Figura-3.18.d). Os perfis apresentados na Figura-3.6 revelam ainda um pico negativo composto, que, provavelmente, trata-se de uma composição de dois efeitos: um envolvendo a liberação de H_2 , e outro ocasionado por perturbações no sinal do TCD, pela liberação de outros gases, como por exemplo, CO, conforme observado por Laachir et al. [1].

A Figura-3.19 apresenta os resultados obtidos pelo acompanhamento das razões $m/e = 44, 12, 30$ e 14 , respectivamente associadas a CO_2 e/ou N_2O , C, CO e compostos nitrogenados que foram medidas simultaneamente à realização da TPR, como no caso da razão $m/e=2$. Para uma mesma m/e , a escala intensidade/massa foi mantida entre os catalisadores. Por outro lado, ela variou de uma m/e para outra devido a sensibilidade de cada íon e os espectros de fragmentação das moléculas.

Para o sólido C400, o perfil correspondente a $m/e = 44$, atribuído à eliminação de espécies resultantes da decomposição ou redução de carbonatos, observa-se uma grande quantidade de CO_2 sendo eliminada a baixa temperatura ($T < 300^\circ C$), que se prolonga até $550^\circ C$ e um segundo pico, menos intenso, é observado a $700^\circ C$. Esse comportamento é confirmado pelo respectivo perfil correspondente a $m/e = 12$, associado ao carbono.

O tratamento de C400 com ácido nítrico (sólido C400-H) praticamente eliminou as espécies carbonato, como sugere os perfis $m/e=44$ e $m/e=12$ (Figura-3.19) ou então o pré-tratamento realizado antes da TPR as eliminou, permanecendo apenas uma pequena liberação entre 300 e $550^\circ C$. Por sua vez, a adição de nitrato de bário, aparentemente, diminui a interação das espécies carbonato com a matriz, tendo-se uma eliminação mais fácil de parte desses carbonatos, que deve ter ocorrido durante o pré-tratamento. Com sódio e potássio esse efeito é majorado, notando-se o desaparecimento do pico à baixa temperatura, e no caso do potássio, o aparecimento de uma nova espécie, liberada entre 600 e $700^\circ C$. Enfatiza-se que essa análise é qualitativa, uma vez que não foi possível estabelecer uma calibração para todos esses gases.

A massa $m/e=44$ pode também ser atribuída à formação de N_2O . Neste caso, torna-se necessário analisar os perfis correspondentes a $m/e=12$ (carbono) e $m/e=14$ (nitrogênio), de forma a melhor interpretá-los.

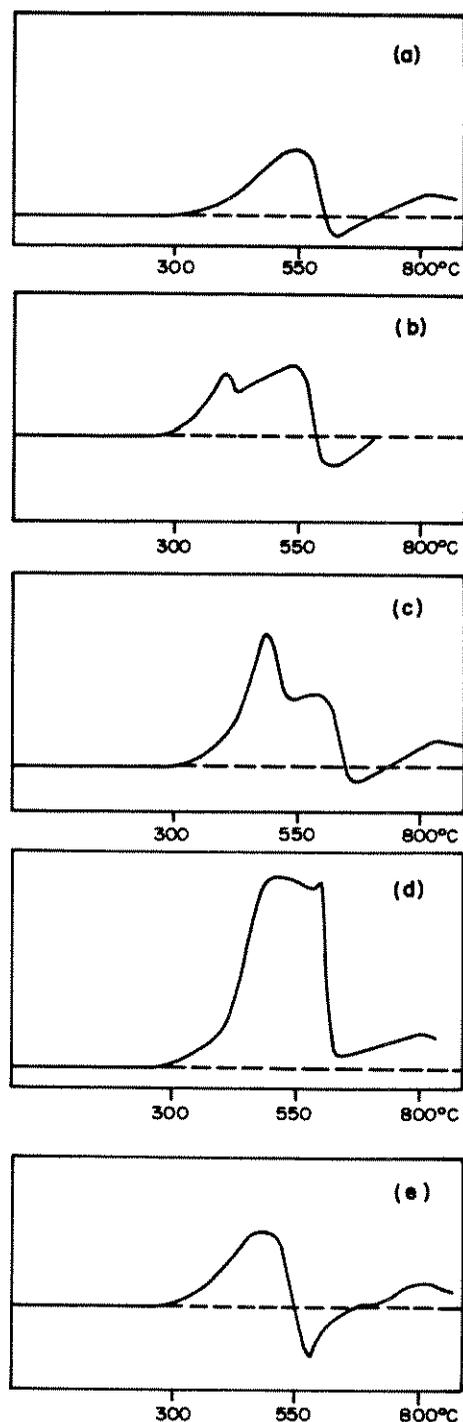


Figura-3.18: Variações de $m/e=2$ em função da temperatura de redução (a) C400, (b) C400-H, (c) C400-Ba, (d) C400-Na e (e) C400-K [OH].

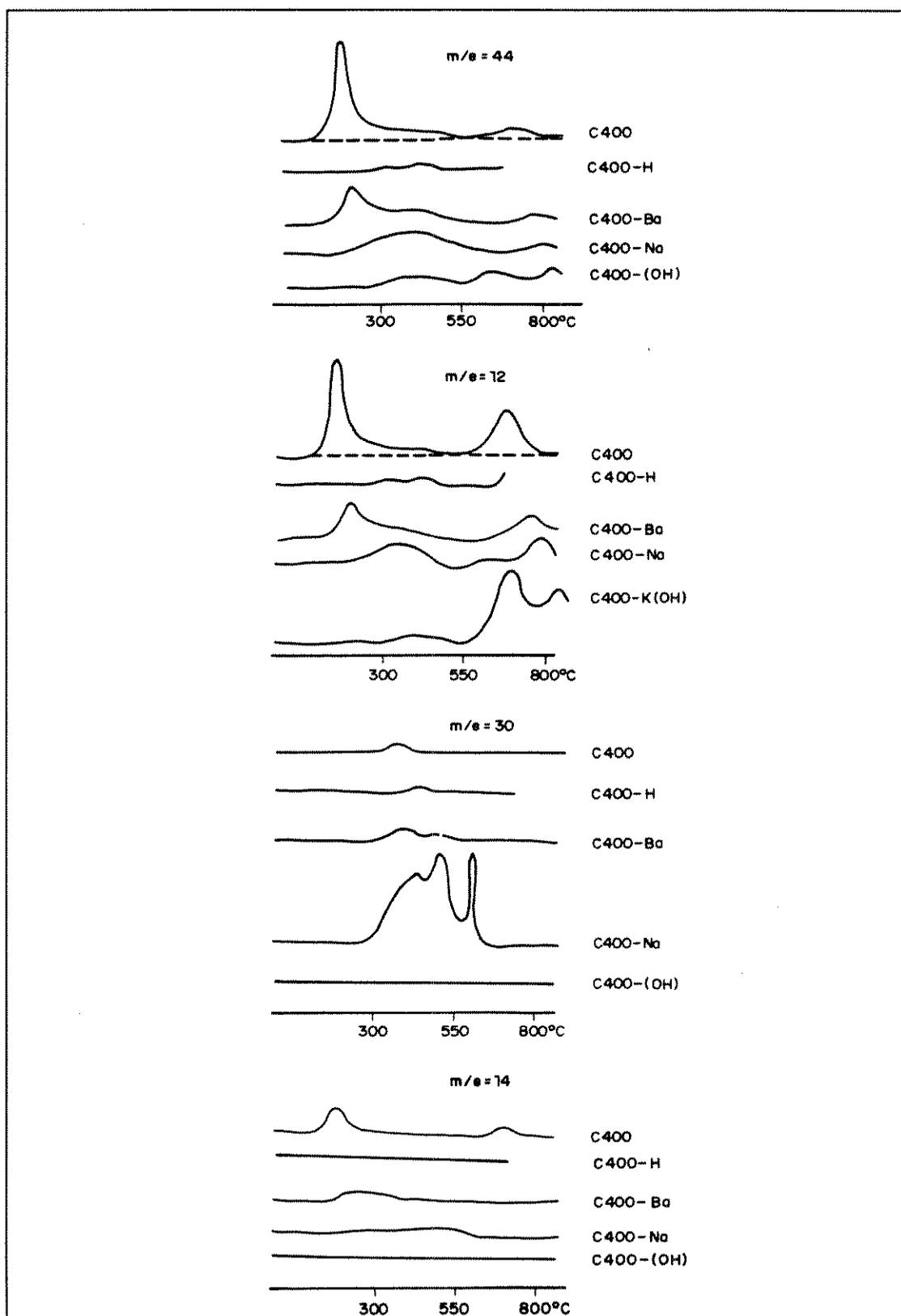


Figura-3.19: Variações de $m/e=44$, 30, 12 e 14 em função da temperatura de redução para sólidos da série C400.

À exceção das amostras C400-H e C400-K[OH] que não apresentaram picos para $m/e=14$, as demais apresentam picos, de intensidade variável, nas mesmas regiões observadas para $m/e=44$. Por outro lado, os perfis obtidos com $m/e=12$ mostram, para todas as amostras, uma boa concordância com aquele obtido para $m/e=44$. Assim, podemos concluir que a maior parte destes picos com $m/e=44$, está associada à formação de CO_2 , mas, em algumas amostras, pode refletir a formação de N_2O . Em geral, nota-se também que o pico a alta temperatura para $m/e=12$, é proporcionalmente maior que o correspondente pico obtido para $m/e = 44$. Na amostra C400-H ele começa a aparecer e está bem nítido em C400-K [OH]. O referido pico pode estar associado a uma outra espécie, provavelmente, CO.

Finalmente, a formação de NO, a partir da redução de nitratos, pode ser visualizada pelos perfis de $m/e=30$. A menos de C400-K [OH], onde não se utilizou um sal precursor de nitrato nas impregnações, os resultados indicam a formação de NO. No caso de C400-Na é surpreendente a quantidade de NO liberada, com os três picos indicando a presença de ao menos três espécies diferentes.

Pelo exposto, existem fortes evidências de que a TPR de sistemas a base de CeO_2 de alta área específica, preparados com sais de nitrato, engloba uma somatória de efeitos que envolvem a redução do óxido de cério e a redução e/ou decomposição de espécies carbonatos e nitratos. Sobre o pico negativo, presente nas amostras C400, C400- H_2O , C400-H, C400-Na (Figura-3.6), uma análise da razão $m/e=2$ aparentemente denota um único pico. Assim, o pico negativo composto, observado na TPR tradicional (C400 e C400- H_2O , Figura-3.6), deve ser constituído, além da liberação de hidrogênio estocado, de um outro associado à liberação de CO_2 e/ou de CO. O pico a baixa temperatura presente nos perfis dos sólidos C400, C400-H, C400-Na e C400-Ba (entre 350 e 450°C) é provavelmente ocasionado pela redução de nitratos a N_2O , conforme sugere os perfis de $m/e=14$ e 44 (com exceção de C400), justificando assim seu aparecimento nas TPRs da Figura-3.6. A explicação provável por não se detectar o referido composto na amostra C400 pelo espectrômetro de massas, possivelmente deve-se à pequena quantidade de nitratos reduzidos nessa amostra. A redução de carbonatos parece também interferir nos perfis de redução dos sólidos, numa faixa de temperatura mais elevada (carbonatos mais estáveis), onde ocorre a redução do interior do CeO_2 e a dos íons nitrato, quando presentes.

Na Figura-3.20 comparam-se os perfis de $m/e=2$ para C850, C850-H e C850-Na(1,3). Observa-se um consumo inicial de H_2 a 550°C, atribuído à redução da superfície, seguido por novo consumo de hidrogênio, associado à redução do interior do cério. Comparando-se esses perfis com os obtidos pela TPR tradicional (Figuras-3.10.a, 3.10.b e 3.10.e) verifica-se uma excelente concordância entre os mesmos.

A Figura-3.21 apresenta os perfis obtidos para outras razões m/e . No caso das amostras C850 e C850-H praticamente não há variação na linha de base para todas as razões m/e estudadas, indicando que a calcinação a 800°C foi suficiente para eliminar grande parte dos contaminantes, incluindo o nitrato. Por outro lado, para o sólido C850-Na (1,3) verifica-se um pico importante para $m/e=44$, também visualizado para $m/e = 12$ e 28, no mesmo intervalo de temperatura. Isso sugere a formação de uma certa quantidade de CO e CO_2 . Além disso, nessa

mesma faixa de temperatura onde detectou-se o CO, observou-se a formação de um pico disperso para as razões $m/e = 14$ e 30 , podendo se tratar da liberação de NO, N_2O ou NO_2 .

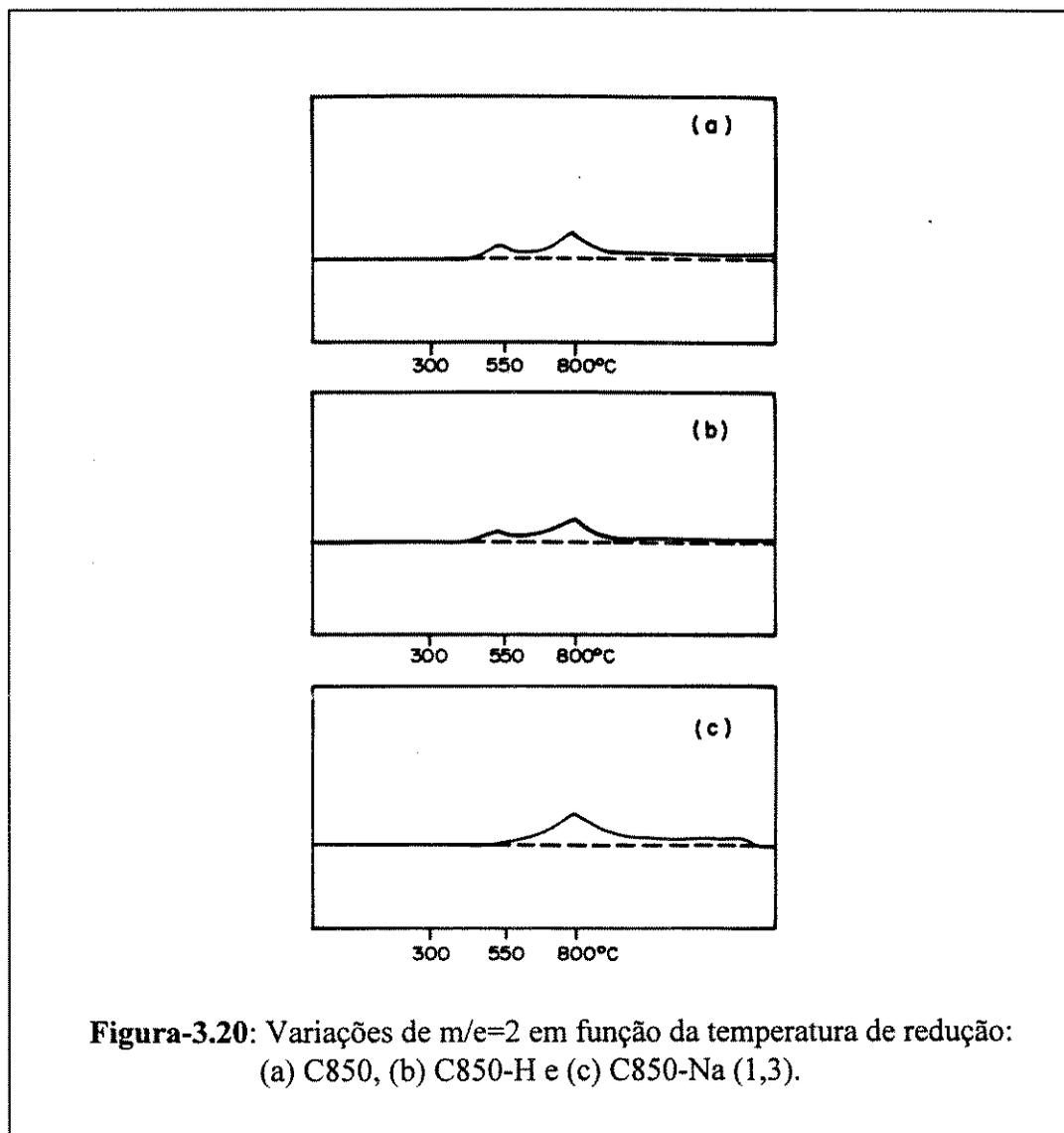


Figura-3.20: Variações de $m/e=2$ em função da temperatura de redução:
(a) C850, (b) C850-H e (c) C850-Na (1,3).

Assim, os resultados sugerem que, mesmo a série C850, calcinada a $800^{\circ}C$, está sujeita a perturbações no perfil de TPR, principalmente para sólidos dopados com alcalinos. Nessa situação a TPR acaba não refletindo apenas um estudo da redução do óxido de cério mas englobando perturbações ocasionadas por impurezas presentes nos sólidos, que se decompõem ou se reduzem, concomitantemente à redução do CeO_2 .

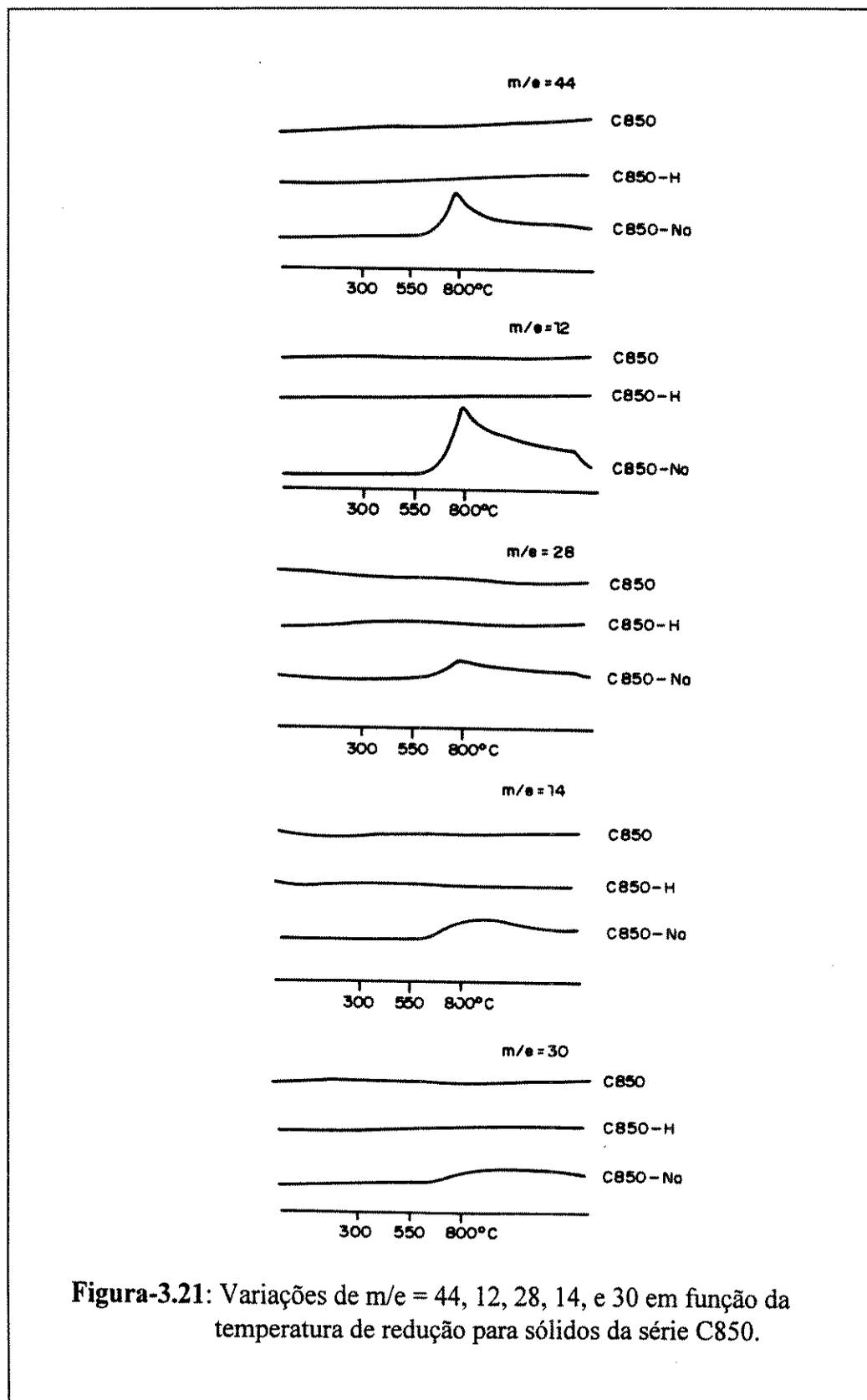
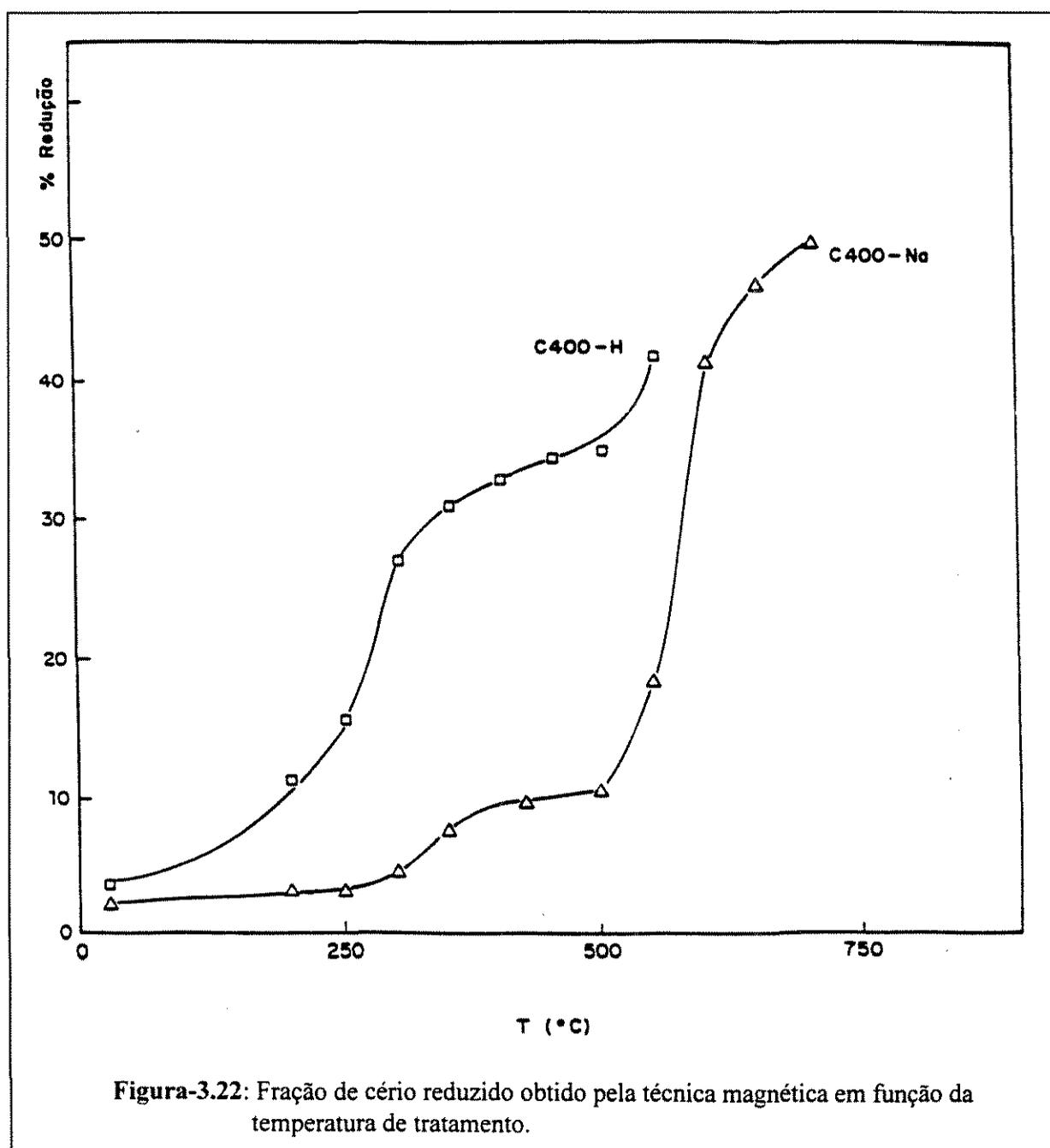


Figura-3.21: Variações de $m/e = 44, 12, 28, 14, \text{ e } 30$ em função da temperatura de redução para sólidos da série C850.

1.7- Estudo da Redução em Balança Magnética

Diante das dificuldades encontradas com a técnica de TPR na caracterização de amostras de óxidos de cério, ocasionadas pela interferência de diversas espécies presentes no CeO_2 puro e com aditivos, decidiu-se recorrer à utilização de uma técnica magnética. Neste caso, a medida da susceptibilidade magnética permite uma determinação mais precisa da redução do óxido de cério, contabilizando os íons Ce^{3+} (paramagnéticos), formados a partir da redução, dos Ce^{4+} (diamagnéticos). Assim, as perturbações que aparentemente acompanham a TPR agora não devem interferir sobre os resultados.

Neste estudo foram empregadas as amostras C400-H e C400-Na, a fim de avaliar os efeitos da presença de sódio. A Figura-3.22 apresenta a fração de cério reduzido em cada amostra em função da temperatura de redução.



Os resultados revelam o efeito inibidor do sódio sobre a redução do CeO₂. À 500°C, a redução atinge 33% para C400-H e 10% para C400-Na. Para temperaturas elevadas (acima de 600°C), as amostras apresentam uma fração de redução razoavelmente próximas. Acima de 600°C os resultados permitem supor que a "barreira" superficial do aditivo foi eliminada e a redução ocorre facilmente, englobando a redução da superfície e do interior do CeO₂.

Deve-se ressaltar que o procedimento realizado neste estudo (estático) não é equivalente ao de uma redução a temperatura programada clássica (dinâmico), uma vez que o tempo de permanência à temperatura constante, sob atmosfera redutora, influencia na fração reduzida final e confirma a diferença entre as duas técnicas [1]. Isso permite explicar a diferença observada entre a fração de redução obtida pelo método magnético e a determinada segundo resultados de TPO (item 1.3).

1.8- Resultados de ESCA

De forma a se obter informações sobre a composição superficial e o estado de oxidação das diferentes espécies superficiais, foram realizados estudos com ESCA, cujos resultados são apresentados na Tabela-3.6. Os efeitos induzidos pelos teores diferentes de sódio foram analisados empregando-se a série C850, enquanto que os efeitos da presença de bário foram estudados através da série C400.

A razão atômica sódio/céριο obtida para o catalisador C850-Na (1,3) via análise (composição global) foi igual a 0,10. Pela Tabela-3.6 verifica-se que na superfície do sólido essa razão é de 0,86 indicando uma localização preferencial do sódio na superfície. O mesmo ocorre para a amostra C850-0,3%Na, onde a razão Na/Ce obtida via análise química foi de 0,024, enquanto pela análise ESCA obtém-se 0,55 para a mesma. Segundo Tong et al. [17,18], um catalisador de CeO₂ contendo 4% Na apresentou, após reação, uma razão sódio/céριο igual a 3,7 e nenhum céριο foi detectado nas camadas mais externas, segundo resultados de ISS (espectroscopia de dispersão de íons). Kennedy e Cant [19] observaram um enriquecimento da superfície em Na após um pré-tratamento ou após serem utilizados em reação.

Tabela-3.6: Razões atômicas alcalino/céριο obtidas por ESCA.

Sólido	Na/Ce ou Ba/Ce
C850	-
C850-Na (0,3)	0,55
C850-Na (1,3)	0,86
C400	-
C400-Ba (1,3)	0,01
C400-Ba (8,8)	0,05

No caso do bário, a razão atômica bário/céριο obtida à partir da composição global do sólido C400-Ba (1,3) foi de 0,017 e para C400-Ba (8,8) foi de 0,12. Pelos resultados de ESCA esses valores são, respectivamente, 0,01 e 0,05. Portanto, pode-se supor que há menos bário na superfície com relação ao interior dos sólidos ou então o bário se encontra mal disperso na superfície formando grandes aglomerados. Após a realização de um ciclo TPR/TPO, a razão Ba/Ce para os sistemas C400-Ba (1,3) e C400-Ba (8,8) aumentou para 0,05 e 0,33,

respectivamente, ou seja, aparentemente houve um enriquecimento da superfície em bário, provavelmente devido à migração do alcalino-terroso desde o interior para a superfície do CeO₂ ou a uma redispersão do Ba. Esses resultados não concordam com os de Kaminsky et al. [20] que realizaram medidas de ESCA de sistemas Y₂O₃ impregnados com bário. Nesse caso os autores verificaram que a introdução de bário ocasionava uma localização preferencial desse elemento na superfície. Neste trabalho, os resultados de infravermelho e de difração de raios X indicaram a presença de carbonato e nitrato de bário nos catalisadores com alto teor em Ba, resultado que corrobora com a hipótese de má dispersão desse elemento na superfície. Não se descarta, porém, a hipótese de parte do bário adicionado ter penetrado no interior do CeO₂.

Para se obter maiores informações sobre a natureza das espécies superficiais, foram analisados os espectros de ESCA, no que se refere à energia de ligação do O1s. Observa-se, pelos resultados apresentados na Tabela-3.7, que todos os catalisadores estudados apresentam 2 picos comuns, em torno de 529,3 e 531,4 eV, respectivamente relacionados ao oxigênio na estrutura e nas espécies carbonatos (CO₃²⁻), concordando com os resultados obtidos por Koel et al. [21], Tong et al. [18] e Laachir et al. [9]. Na Figura-3.23, observam-se nitidamente as modificações induzidas pela adição de sódio e bário nos espectros de O1s. No caso do sódio (série C850), as modificações são mais marcantes, pois a fração de oxigênio da matriz CeO₂, que para o sistema C850 é de 82% (Tabela-3.7), diminui até 26% no sólido contendo 1,3% de Na (sistema C850-Na (1,3)). Assim parece haver uma evolução da quantidade de oxigênio da matriz que diminui com a adição de Na, o qual, por sua vez, aumenta a quantidade de carbonatos.

Analisando-se ainda as amostras da série C850, verifica-se também um terceiro pico nos espectros ESCA do O1s com energia 534,1 eV, presente apenas nos catalisadores contendo sódio, e associado a oxigênio de espécies bicarbonatos do tipo HCO₃⁻ [18]. Segundo Tong et al. [18], o pico a 531,4eV pode também englobar contribuições de espécies peróxidos (O₂²⁻), resultantes de interações do sódio com o CeO₂. Os resultados da Tabela-3.7 mostram um aumento da contribuição do pico em 531,4 eV associado a uma diminuição do pico atribuído a oxigênios da rede cristalina, quando o teor de sódio aumenta. Na tentativa de saber a qual das espécies, CO₃²⁻ ou O₂²⁻, pode ser atribuído esse aumento no pico a 531,4eV, é necessário o acompanhamento da evolução da quantidade de carbonatos, a partir da energia de ligação do C1s referente a essas espécies, que deverá também ser afetado caso a contribuição dos carbonatos varie.

Tabela-3.7: Participação das espécies referentes às energias de ligação do O1s e do C1s

Amostra	E.L. do O1s (eV)			E.L. do C1s* (eV)
	529,3	531,4	534,1	289
C850	82%	18%	-	27%
C850-Na (0,3)	65%	31%	4%	28%
C850-Na (1,3)	26%	59%	15%	31%
C400	74%	26%	-	23%
C400-Ba (1,3)	83%	17%	-	30%
C400-Ba (8,8)	75%	25%	-	32%

* participação considerando-se o total de carbonos

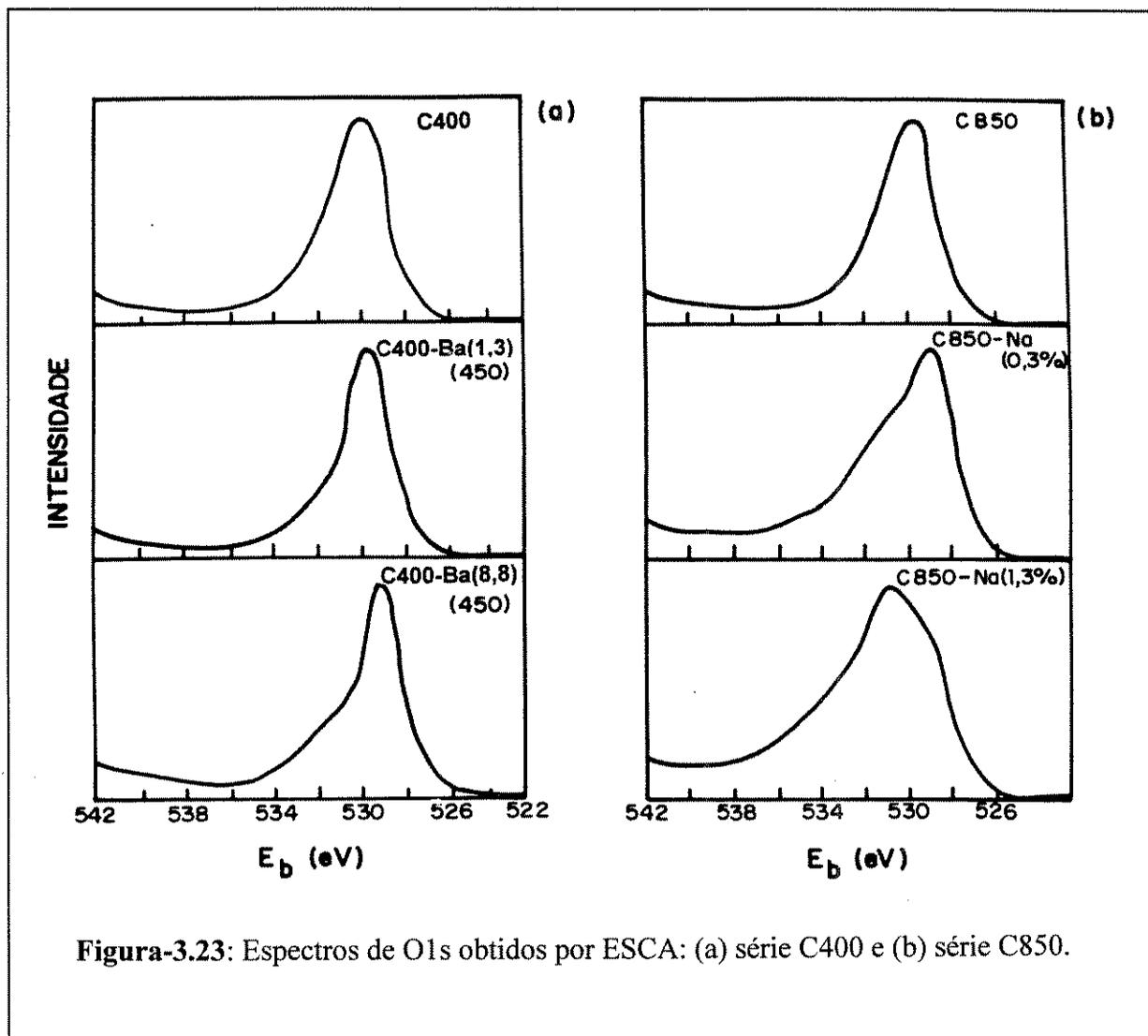


Figura-3.23: Espectros de O1s obtidos por ESCA: (a) série C400 e (b) série C850.

A energia de ligação 289 eV do pico C1s é atribuída à presença de carbonatos [9,18,22]. Observa-se pela Tabela-3.7, que a fração de carbono quase não variou para a três amostras da série C850 analisadas, ou seja, aparentemente não houve uma evolução das espécies carbonato com o aumento do conteúdo em Na. Assim, o aumento do pico a 531,4 eV do O1s, pode não ser devido ao aumento da quantidade de carbonatos, que permaneceu praticamente constante mas, talvez seja resultante do aumento de espécies peróxidos cuja contribuição aumenta com o teor de sódio. Esta hipótese está de acordo com os resultados de Tong et al. [18], que detectaram essas espécies peróxidos em CeO_2 dopado com Na e por Li et al. [23] que as detectaram em óxido de cério desgasado e/ou parcialmente reduzido. Outros dois picos foram observados para o C1s no caso da série C850, a 284,4 e 287eV, atribuídos a carbonos externos ao sistema, conforme sugerido por Kharas [22] e Tong [18].

Para CeO_2 impregnado com bário (série C400), nota-se algumas diferenças com relação ao caso do aditivo sódio. Considerando-se os três sólidos analisados (Tabela-3.7), embora se

observe um ligeiro aumento da fração de carbonos associados a espécies do tipo carbonato (energia de ligação de 289 eV), não se verificou uma evolução do correspondente pico de O1s (cerca de 531 eV), que se manteve praticamente constante. Assim, tomando-se por base os resultados para o O1s, aparentemente mais precisos, os carbonatos não variariam e as alterações relativas ao C1s estariam relacionadas a contribuições de carbonos externos. Em outras palavras, não se encontrou indicativos de que espécies oxigênio reativas estivessem presentes nas amostras dopadas com bário.

O espectro de ESCA do CeO₂, com relação ao nível Ce3d, é extremamente complexo e pode ser resolvido em até 8 componentes pelo ajuste dos mínimos quadrados. Experimentalmente, encontraram-se seis picos nos espectros de ESCA, como exemplificado na Figura-3.24 para a amostra C400, o que está de acordo com os resultados obtidos por Le Normand et al. [24]. Os picos *v* representam a contribuição do Ce 3d_{5/2} e os picos *u* a contribuição Ce 3d_{3/2}, que aparecem devido a interações dos elétrons que deixam o subnível 3d com os do subnível 4f, ocasionando esses picos de "shake-up". Shyu et al. [25] relacionaram o teor de Ce⁴⁺ contido na amostra com o valor da razão entre a área do pico *u*''' e toda a área referente ao espectro do Ce 3d. Segundo Le Normand et al. [24], a redução de íons cério leva ao aparecimento de novos picos, denominados *v*₀, *v*' e *u*'. No presente estudo, o espectro foi bem ajustado por seis picos e, portanto, nada se pode afirmar com relação à presença de íons Ce³⁺.

A Tabela-3.8 apresenta os resultados para Ce 3d, onde destaca-se a contribuição do pico *u*''' (pico a 915,4 eV).

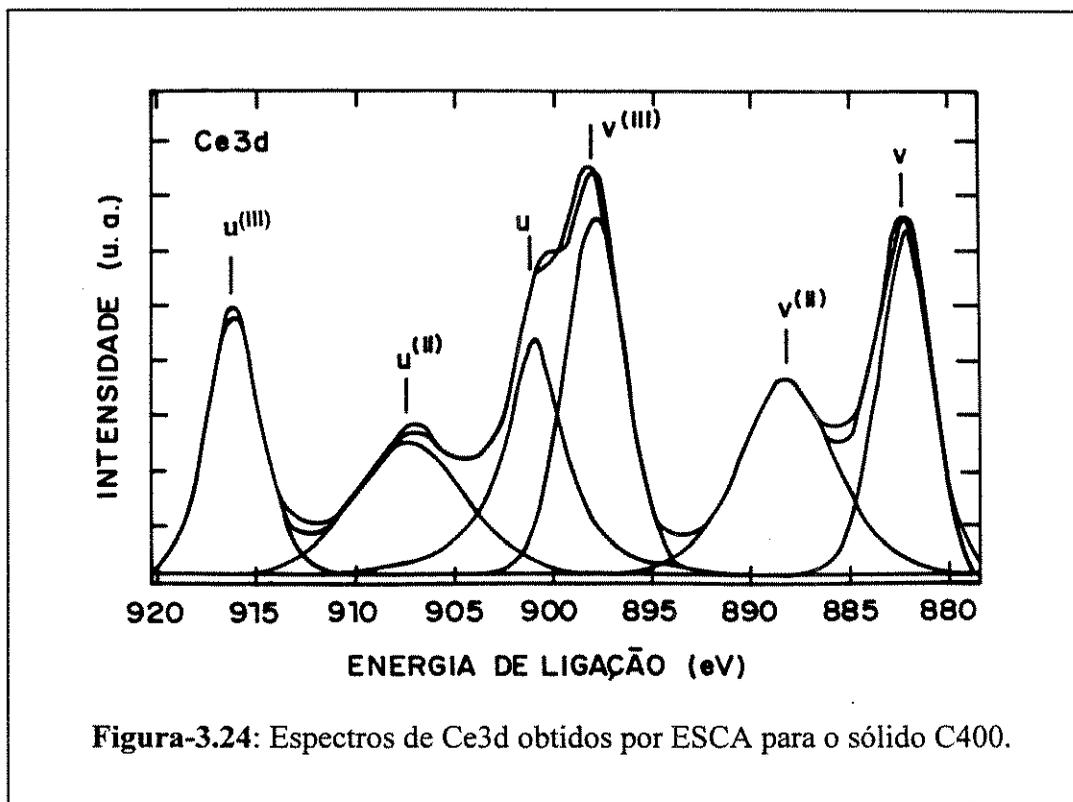
Tabela-3.8: Participação da espécie referente à energia de ligação 915,4 eV do Ce3d

Amostra	E.L. do Ce3d (eV)*	
	915,4	
	a	d
C850	14	10
C850-Na (0,3)	15	11
C850-Na (1,3)	14	11
C400	14	11
C400-Ba (1,3)	13	10
C400-Ba (8,8)	12	9

*a amostra sem pré-tratamento

d amostra após TPR

Relacionando o teor de Ce⁴⁺ com a contribuição do pico *u*''', verifica-se uma diminuição da quantidade de íons Ce⁴⁺ após redução, conforme esperado. A ausência dos picos *v*₀, *v*' e *u*', relativos aos íons Ce³⁺, provavelmente se deve à exposição ao ar dessas amostras após redução, restando apenas os íons Ce³⁺ de células unitárias hexagonais, que não são reoxidados à temperatura ambiente. Assim, a quantidade desses íons é pequena além de, possivelmente, os que se localizam na superfície, encontrarem-se na forma dispersa, dificultando ainda mais sua detecção.



1.9- Espectroscopia de Infravermelho "In Situ"

A espectroscopia de infravermelho "in situ" é uma técnica muito útil para se estudar modificações ocasionadas em catalisadores sólidos durante tratamentos térmicos e reações químicas. Os objetivos destes ensaios foram analisar a evolução de espécies superficiais (nitratos, carbonatos e hidroxilas), durante a redução "in situ" dos sólidos, a diferentes temperaturas, assim como detectar a presença de espécies hidrogênio associadas ao fenômeno de estocagem de H_2 , para o que, testes adicionais utilizando-se troca H_2 - D_2 foram realizados.

As amostras C400-H e C400-Na foram selecionadas para este estudo, pois ambas contém carbonato e nitrato, mas apenas uma delas apresenta o sódio em sua formulação.

A Figuras-3.25 e 3.26 apresentam, respectivamente, os espectros de IV para os sistemas C400-H e C400-Na, obtidos após terem sido reduzidos a 400 e 600°C sob H_2 . Os espectros caracterizam-se por apresentarem bandas de absorção mais intensas na região 1300-1600 cm^{-1} , principalmente quando a redução é efetuada a 400°C, as quais estão associadas à presença de espécies carbonatos e nitratos. A identificação das outras bandas presentes no espectro não é trivial. Um estudo sobre as mesmas, com base em dados fornecidos pela literatura [6,9,15,26-28], permitiu classificá-las conforme apresentado nas Tabelas-3.9 e 3.10. Segundo Laachir et al. [1], a banda a 2120 cm^{-1} pode ser atribuída ao CO tipo carbonila [1].

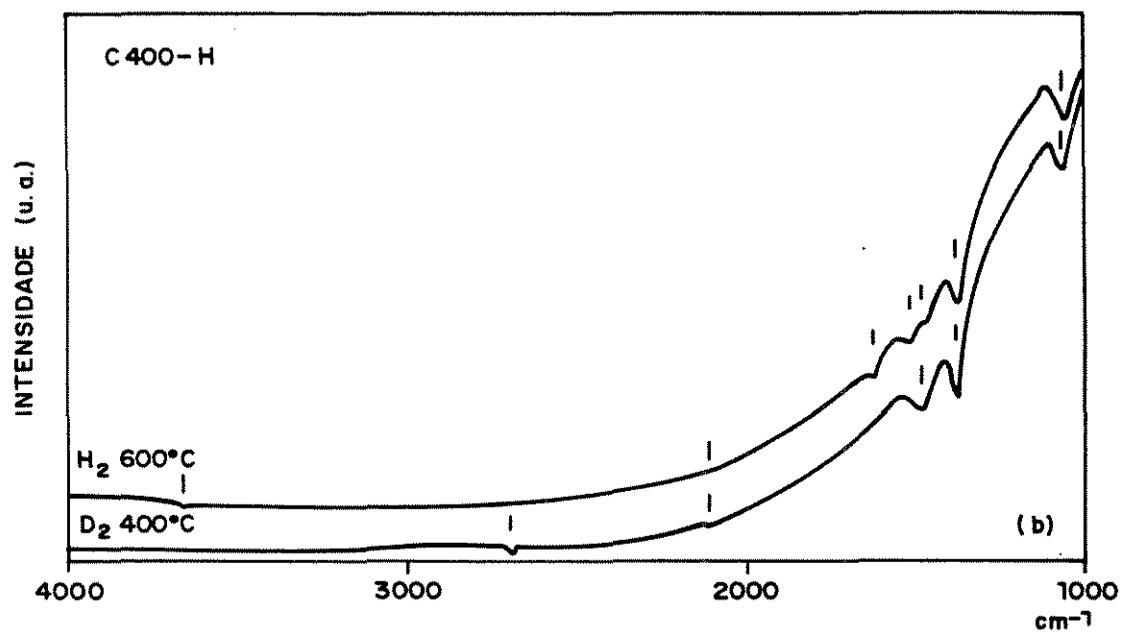
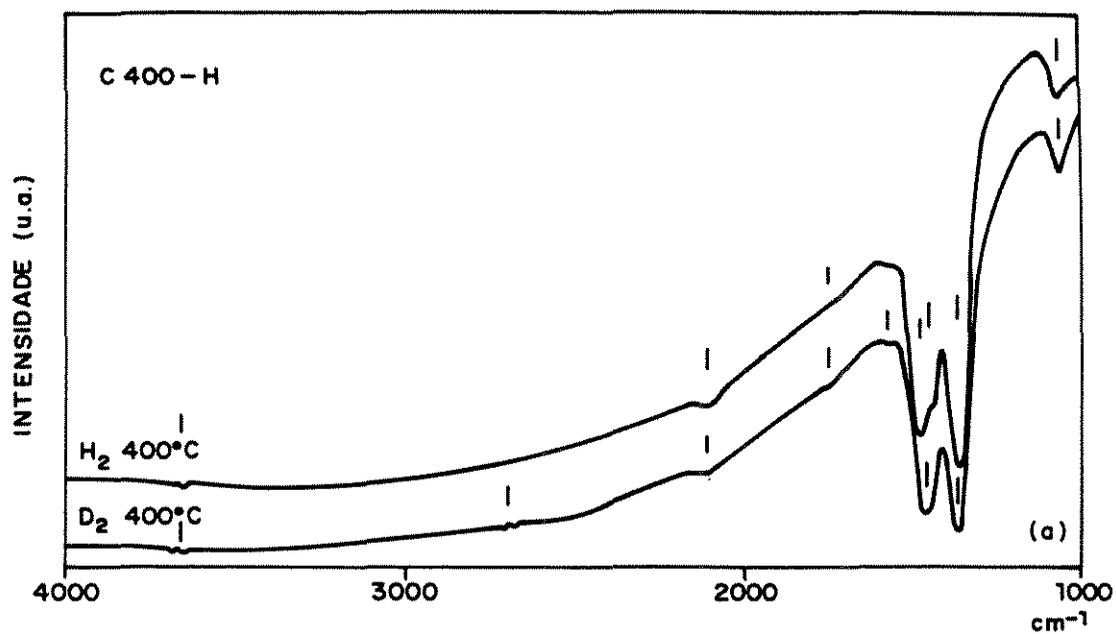


Figura-3.25: Espectros de infravermelho "in situ" obtidos para o sólido C400-H: (a) após redução a 400°C e (b) após redução a 600°C.

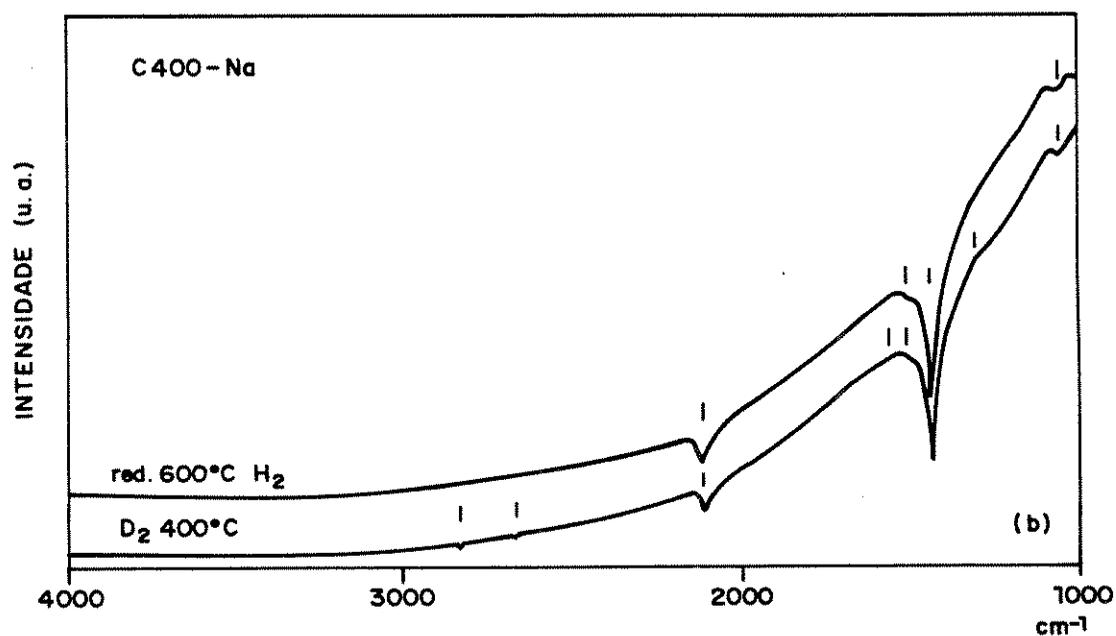
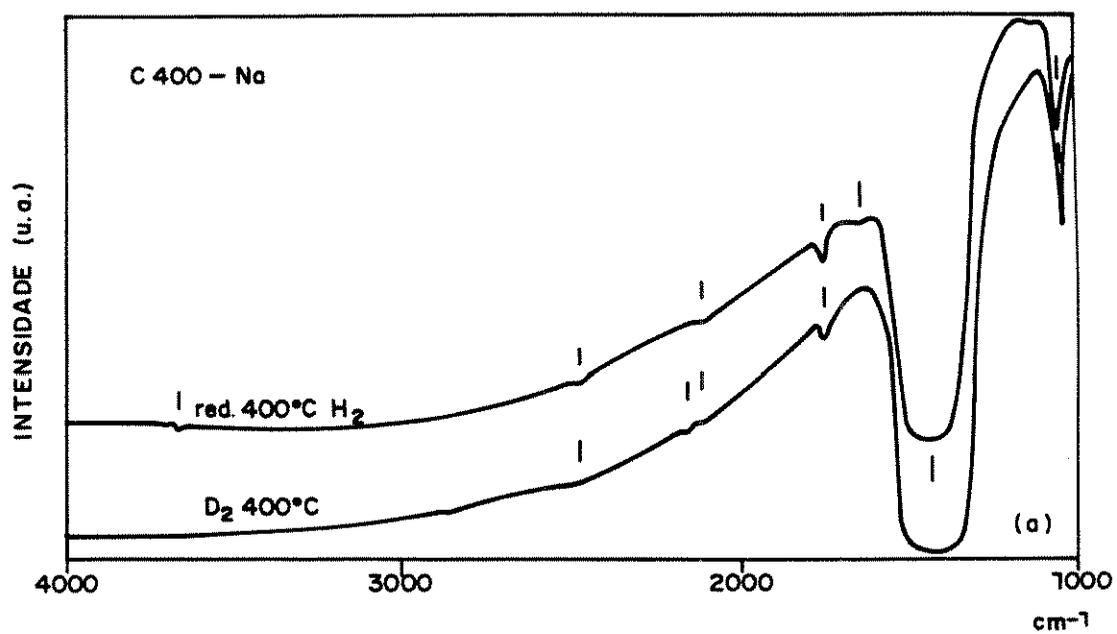


Figura-3.26: Espectros de infravermelho "in situ" obtidos para o sólido C400-Na: (a) após redução a 400°C e (b) após redução a 600°C.

A possibilidade de estocagem de hidrogênio no catalisador, já discutida na literatura, levou à determinação de espectros IV após tratamento com deutério das amostras previamente reduzidas com hidrogênio, no intuito de se identificar eventuais estruturas passíveis de troca hidrogênio-deutério. Além disso, esses experimentos podem fornecer informações sobre a existência de algumas espécies formiato (bandas em 2850 e 1370 cm⁻¹) uma vez que o deutério desloca as mesmas para 2180 e 1300 cm⁻¹, respectivamente.

Como pode ser observado pelos resultados apresentados na Tabela-3.10, houve o aparecimento de novas bandas nos espectros dos experimentos de troca com deutério, como as observadas a 2700 e 2720 cm⁻¹, atribuídas a espécies OD adsorvidas, resultantes da troca do hidrogênio pelo deutério em hidroxilas. Essas bandas sugerem que uma parte do hidrogênio estocado pode estar na forma de OH adsorvidos, porém são pequenas, bem menores que as observadas por Bernal et al. [28].

Uma análise detalhada desses espectros pode também contribuir bastante na identificação das espécies superficiais presentes e revelar algumas informações sobre a evolução das mesmas. O aumento da temperatura de redução de 400 para 600°C acaba reduzindo consideravelmente a quantidade dessas espécies, como constatado pela diminuição global do tamanho das bandas, inclusive com o desaparecimento das bandas a 1150 e 1770 cm⁻¹, atribuídas a carbonatos em ponte e espécies nitrato, respectivamente, que seriam, portanto, as mais susceptíveis a aumentos da temperatura de redução. A banda a 1070cm⁻¹, atribuída a carbonatos unidentados, mostrou-se mais estável ao aumento da temperatura de redução.

Outro aspecto que merece destaque, refere-se à evolução da banda a 2120 cm⁻¹ atribuída ao CO adsorvido. Ela se encontra presente no espectro do sólido C400-H reduzido à 400°C, mas a redução a 600°C praticamente a elimina, juntamente com várias espécies carbonato e nitrato. Já, no caso do sistema C400-Na, o espectro obtido após redução a 400°C apresenta uma pequena banda na região de 2120cm⁻¹, que aumenta substancialmente de intensidade quando da redução posterior a 600°C. Assim, isto leva a crer que para o sólido C400-Na, parte dos carbonatos inicialmente presentes deram origem ao CO adsorvido após redução a uma temperatura mais elevada, ou seja, a presença de sódio parece estabilizar os carbonatos, que seriam reduzidos a temperaturas elevadas de redução, originando o CO adsorvido. Esta interpretação está de acordo com os resultados da literatura [1,10].

1.10- Discussão

Um dos principais objetivos deste trabalho é estudar o comportamento oxirredutor do óxido de cério puro e com aditivos, como alcalinos e alcalino-terrosos, de forma a contribuir para esclarecer inúmeras questões sobre o assunto, principalmente no que se refere ao CeO₂ de elevada área específica.

Para tanto, empregou-se dois tipos de óxidos de cério, um de alta área e outro de baixa área específica, ambos comerciais (Rhône-Poulenc), provenientes do mesmo precursor, calcinado a 400 e 850°C, aqui identificados como C400 e C850, respectivamente.

Tabela-3.9: Identificação das bandas de infravermelho após redução dos sólidos C400-H e C400-Na com H₂.

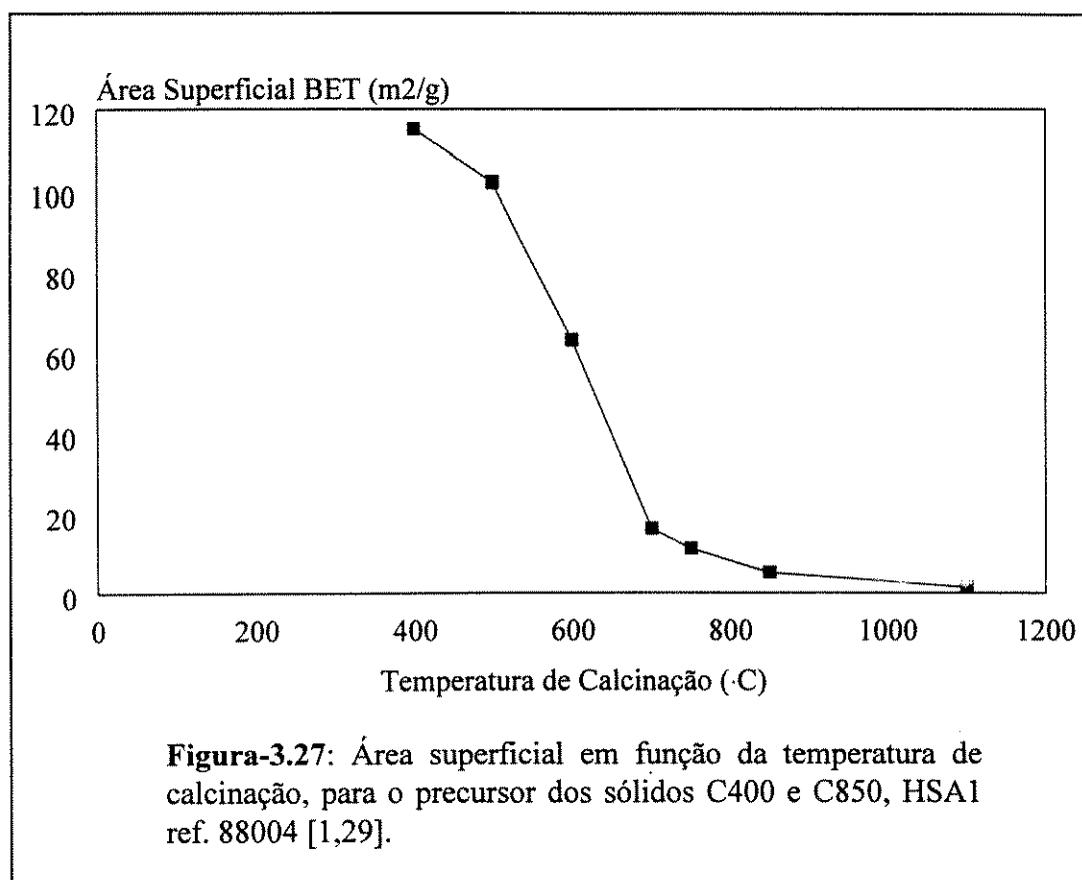
Sólido	Nº de Onda:ν (cm ⁻¹)	Atribuição	Ref.
<i>Redução a 400°C (Figura-3.25.a)</i>			
C400-H	3680-3650	hidroxilas do tipo II	6,9
	2120	CO ou H ₂ adsorvido	1
	1770	espécies nitrato	6
	1480	carboxilato inorgânico e/ou carbonato unidentado	12,16
	1440	carbonatos unidentados	12,16
	1370	espécies nitrato ou formiato ν(C-H) em ângulo	6,15
	1070	carbonato unidentado	12,16
<i>Redução a 600°C (Figura-3.25.b)</i>			
C400-H	3680-3650	hidroxilas do tipo II	6,9
	2120	CO ou H ₂ adsorvido	1
	1620	espécies formiato ν(OCO) _{as}	12,15,16
	1480	carboxilato inorgânico e/ou carbonato unidentado	12,16
	1380	espécies nitrato ou formiato ν(C-H) em ângulo	6,15
	1060	carbonato unidentado	12,16
	<i>Redução a 400°C (Figura-3.26.a)</i>		
C400-Na	3680-3650	hidroxilas do tipo II	6,9
	2485	-	
	2120	CO ou H ₂ adsorvido	6
	1775	espécies nitrato	12,15,16
	1300-1600	carbonatos e/ou carboxilatos e/ou formiatos e/ou nitratos	12,16
	1150	carbonato ponte	16
	1060	carbonato unidentado	12,16
<i>Redução a 600°C (Figura- 3.26.b)</i>			
C400-Na	2120	CO ou H ₂ adsorvido	1
	1520	espécies formiato ν(OCO) _{as}	12,15,16
	1380	espécies nitrato ou formiato ν(C-H) em ângulo	6,15
	1240	carbonato ponte	16

as: assimétrica

Tabela-3.10: Identificação das bandas de infravermelho após redução dos sólidos C400-H e C400-Na com H₂, seguida de degaseificação e adsorção de deutério.

Amostra	Nº de Onda:ν (cm ⁻¹)	Atribuição	Ref.
<i>Redução a 400°C (Fig.3.25.a)</i>			
C400-H	3650-3690	hidroxilas do tipo II	6,9
	2690,2720	OD	28
	2120	CO adsorvido	1
	1770	espécies nitrato	6
	1590	carbonato bidentado e/ou formiato ν(OCO) _{as}	12,15,16
	1480	carboxilato inorgânico e/ou carbonato unidentado	12,16
	1380	espécies nitrato e/ou formiato ν(C-H) em ângulo	6,15
	1080	carbonato unidentado	12,16
<i>Redução a 600°C (Figura-3.25.b)</i>			
C400-H	2700 e 2720	OD	28
	2120	CO adsorvido	1
	1490	carboxilato inorgânico e/ou carbonato unidentado	12,16
	1380	espécies nitrato e formiato ν(C-H) em ângulo	6,15
	1070	carbonato unidentado	12,16
	<i>Redução a 400°C (Figura-3.26.a)</i>		
C400-Na	2490	-	
	2180	espécie formiato ν(C-D)	15
	2120	CO adsorvido	1
	1775	espécies nitrato	6
	1300-1600	carbonatos e/ou carboxilatos e/ou formiatos e/ou nitratos	12,15,16
	1060	carbonato unidentado	12,16
	<i>Redução a 600°C (Figura-3.26.b)</i>		
C400-Na	2850	espécie formiato ν(C-H)	15
	2700	OD	28
	2120	CO adsorvido	1
	1580	formiato ν(OCO) _{as}	12,15,16
	1520	formiato ν(OCO) _{as}	15
	1440	carbonato unidentado	12,16
	1380	espécies nitrato	6
	1300	espécie formiato ν(C-D) em ângulo	15
	1070	carbonato unidentado	12,16

Foi realizado um breve estudo morfológico/estrutural das amostras analisadas. Os resultados de difração de raios X realizados para ambos os sólidos, confirmam uma estrutura cúbica de face centrada, típica de CeO_2 . Além disso, os resultados de caracterização revelam que uma parte da superfície específica da amostra C400 ($S_{\text{BET}}=115 \text{ m}^2/\text{g}$) é constituída por microporos e sua cristalinidade é particularmente baixa. Já para o sólido C850 ($S_{\text{BET}}=5 \text{ m}^2/\text{g}$), cujo preparo consistiu numa calcinação do sólido precursor a 850°C , em ar, durante 6h, a microporosidade não foi mais observada, a área específica caiu consideravelmente e a cristalinidade aumentou. Provavelmente, esse comportamento resultou de um fenômeno de sinterização do material devido a alta temperatura a que foi submetido. A Figura-3.27 mostra o quanto a textura do precursor utilizado é sensível à temperatura de calcinação.



Prin [29] dedicou grande parte de seu trabalho ao estudo da estabilização textural de CeO_2 visando uma melhor compreensão do fenômeno de sinterização. Foram identificados dois processos que contribuem com esse fenômeno: a perda de microporosidade e o aumento dos cristalitos, conforme também se constatou neste trabalho.

Comparando-se os valores de área específica obtidos pela técnica BET e DRX para a amostra C400, observam-se valores bem distintos (Tabela-3.3). Prin [29] também constatou esse fato quando estudou amostras de óxidos de cério microporosas. Com o desaparecimento desses microporos em seu estudo (alcançado pelo aumento do tempo de calcinação à temperatura de 670°C), a área específica medida pela adsorção de nitrogênio coincidia com aquela calculada a partir do diâmetro dos cristalitos. Segundo ele, a presença de microporos é a responsável pela diferença observada entre S_{BET} e S_{RX} , tanto que propôs como uma estimativa simples da

superfície microporosa, a diferença entre os valores de S_{BET} e S_{RX} . Aplicando-se essa técnica para a amostra C400, obtém-se ($S_{\text{BET}}-S_{\text{RX}}$) $48 \text{ m}^2/\text{g}$ (Tabela-3.3), enquanto que pelo método t, a área microporosa é de $54 \text{ m}^2/\text{g}$ (Tabela-3.1), com um erro inferior a 15% segundo essa estimativa. Assim, é provável que a microporosidade esteja associada a uma fração do sólido presente sob a forma de partículas muito pequenas (amorfas), não detectadas por DRX, mas cuja área é medida pelo método BET.

A introdução de aditivos porém, indica que a evolução textural dos sólidos é mais complexa e a correlação proposta por Prin [29] para a determinação da superfície microporosa (S_{μ}), não se aplica. O sódio tem um efeito marcante sobre a textura e a cristalinidade do CeO_2 , reduzindo consideravelmente S_{μ} e proporcionando um aumento do tamanho do cristal do CeO_2 , evidenciado pela maior intensidade e menor largura das raia de difração de raios X, em relação ao sólido C400. Outro ponto interessante é o fato deste efeito ser também observado para a amostra calcinada a 850°C , a qual já apresenta uma boa cristalinidade e baixa área específica. Nestes casos, o sódio poderia atuar facilitando a aglomeração de partículas de CeO_2 e/ou o crescimento destas a partir de material amorfo. Assim, a perda de área específica observada com a introdução de alcalinos pode estar associada não somente a um simples bloqueio dos poros, sobretudo dos microporos, mas também à sinterização dos cristais do CeO_2 . Com bário observa-se um comportamento semelhante ao do sódio, porém menos pronunciado. Isso demonstra que a introdução desses aditivos não colaborou com a estabilidade térmica do óxido de cério de alta área, ao contrário, aparentemente promoveu a sinterização do material.

Segundo a literatura, a introdução de aditivos, pode ou não promover a estabilidade térmica do CeO_2 [29]. Os cátions Al^{3+} e Si^{4+} têm um efeito favorável na manutenção da superfície microporosa, atribuída à uma diminuição da mobilidade dos íons OH^- pela criação de ligações Si-OH ou Al-OH, mais fortes que a ligação Ce-OH. Por outro lado, cátions como o cálcio, neodímio e ítrio, diminuem a estabilidade térmica do óxido de cério provavelmente por promover o crescimento dos cristais, como também é o caso dos aditivos utilizados neste trabalho. Essa diferença de comportamento pode estar associado, por exemplo, à eletronegatividade do dopante. Quanto menor a diferença entre a eletronegatividade do CeO_2 e a do aditivo, maior o aumento da cristalinidade [29]. Comparando-se a eletronegatividade do sódio (1,0), do bário (1,0) em relação à do cério (1,1), observa-se que as mesmas são bem próximas, o que está de acordo com as conclusões de Prin [29].

No tocante à redução do óxido de cério, a literatura apresenta vários estudos dirigidos a CeO_2 de baixa área específica [1]. Nesse caso, o perfil de TPR típico caracteriza-se pela presença de dois picos de consumo de hidrogênio e, admitindo-se um arranjo compacto dos íons oxigênio na superfície, associa-se a quantidade de hidrogênio consumido durante o primeiro pico da TPR à redução dos íons cério da superfície. No caso do óxido de cério de alta área específica, a presença de um pico de liberação de hidrogênio dificulta a estimativa do grau de redução.

Neste trabalho, no caso do óxido de cério de alta área específica, a realização de uma TPR clássica também proporciona perfis onde se observam dois ou mais picos de consumo de hidrogênio, além de um pico negativo, intermediário, presente na região de temperatura compreendida entre 500 e 600°C . Considerando que essa liberação de H_2 seja o marco para uma modificação textural, que ocorre no catalisador quando submetido a temperaturas

elevadas, atribuiu-se o consumo de H_2 referente ao primeiro pico (TPR_1) à redução da superfície do óxido de cério, conforme adotado por outros autores [1,3,28]. Johnson e Mooi [3] propuseram um modelo para estimativa da área específica do CeO_2 a partir TPR_1 . Aplicando-se o referido modelo para o sistema C400- H_2O , obtém-se um valor de área específica próximo a $58 \text{ m}^2/\text{g}$, que é inferior ao valor S_{BET} de $115 \text{ m}^2/\text{g}$ obtido. Embora existam algumas restrições quanto à validade de medidas de área específica pela técnica BET para sistemas parcialmente microporosos, a diferença obtida neste caso, parece ser muito grande para justificá-la simplesmente por incertezas na sua determinação. Esta dificuldade em correlacionar a superfície inicial dos sólidos empregados neste trabalho com seus respectivos picos TPR_1 , levou à realização de um estudo mais aprofundado sobre o significado do perfil de TPR para o caso de óxidos de cério de alta área específica.

Aparentemente ocorre um fenômeno de estocagem de H_2 principalmente nas amostras de alta área específica. Vários autores estudaram esse fenômeno e basicamente três hipóteses foram formuladas: segundo Fierro et al. [7] ocorre a incorporação de H_2 no interior do óxido de cério, formando espécies tipo bronze $\text{H}_y\text{CeO}_{2-x}$, que são decompostas a temperaturas elevadas, reduzindo o CeO_2 . Por sua vez, Bernal et al. [28] afirmam que a incorporação do hidrogênio ao CeO_2 durante a redução se dá através de um processo superficial, sendo parte dele utilizado para reduzir o óxido de cério e parte podendo ser desorvida como H_2 a temperaturas mais elevadas. O hidrogênio parece interagir com as vacâncias de oxigênio criadas pela redução do cério, originando hidroxilas (bandas OH em 3500 cm^{-1}). Finalmente, Munuera et al. [30], que estudaram o efeito de metais nobres sobre o CeO_2 , propõem que a estocagem ocorra através da formação de espécies tipo hidreto $(\text{Ce} - \text{H})^{3+}$, formadas na superfície do suporte durante a redução desta superfície pelo H_2 . A liberação de hidrogênio processa-se pela decomposição térmica dessas espécies. Esse modelo foi adotado por Barbier et al. [10] em seu trabalho envolvendo Rh suportado em CeO_2 .

A análise dessas hipóteses, com base nos dados experimentais obtidos neste trabalho, sugere a exclusão da primeira proposta pois há fortes indícios de que a estocagem de H_2 seja um fenômeno superficial. Considerando-se os dois sólidos de referência deste trabalho, C400 e C850, o pico negativo, que evidencia essa estocagem, só foi observado para o sólido de alta área específica, que também é microporoso. O sólido C850 não apresentou nenhum pico negativo no perfil de TPR. A hipótese de Bernal, embora enfatize a influência da superfície, não parece concordar com os resultados de infravermelho "in situ" obtidos, que não indicaram a presença de bandas OH em 3500 cm^{-1} e não apresentaram nenhuma evolução significativa das bandas OH presentes ($3680\text{-}3650 \text{ cm}^{-1}$) com a temperatura de redução.

Apesar da utilização de deutério como molécula sonda indicar a formação de bandas OD, estas são de dimensões extremamente reduzidas, quase desprezíveis. Fierro et al. [in 7] também não observaram alterações na absorvância de grupos hidroxilas variando-se a temperatura de redução. Assim, parece que o fenômeno não está associado a interações com espécies oxigênio superficiais senão elas seriam nitidamente visíveis. Já, a hipótese de Munuera et al. [30] aparece como a mais plausível pois, apesar de ter sido desenvolvida para explicar a estocagem de H_2 em CeO_2 usado como suporte de catalisadores metálicos, aparentemente nada invalida sua extensão para explicar o fenômeno na ausência do metal, ou seja, em CeO_2 puro ou aditivado.

Assim, a presença de um pico negativo nos perfis de TPR estaria diretamente relacionado à liberação de parte do hidrogênio estocado a temperaturas mais baixas, pela decomposição térmica das espécies $(\text{Ce} - \text{H})^{3+}$. Segundo essa hipótese, a inexistência do pico negativo nos perfis de sistemas com baixa área pode ser devida à menor quantidade de íons cério superficiais, o que implica numa menor quantidade de hidrogênio estocado sob a forma de espécies tipo hidretos. A temperatura de decomposição dessas espécies, o hidrogênio liberado levaria a um pequeno aumento da condutividade térmica, neste caso, insuficiente para formar o pico negativo mas provocando uma deflexão na curva de TPR. Dessa forma, o primeiro pico de consumo de H_2 , englobaria dois efeitos principais, tanto para CeO_2 de alta (C400) como o de baixa área específica (C850): o hidrogênio consumido na redução do óxido de cério superficial e na formação das espécies $(\text{Ce} - \text{H})^{3+}$.

Laachir [1] atribui esse pico negativo à liberação de CO, resultante da redução de carbonatos do interior do CeO_2 , não dessorvidos durante o pré-tratamento a 400°C sob argônio. Com efeito, também se verifica neste trabalho a eliminação de CO a altas temperaturas, conforme indicam os resultados obtidos pela associação TPR+EM para ambas as séries C400 e C850. Contudo, foi possível observar com o auxílio da espectrometria de massas, que o pico negativo está principalmente associado à liberação de hidrogênio.

Esse pico negativo, no entanto, nem sempre foi observado. Em TPR utilizando-se equipamento tradicional, ele não está presente nas amostras C400-K (calc. 370°C) e C400-Ba (8,8) (calc. a 370 e 450°C), e em C400-Na ele é mínimo. A introdução de aditivos nesse caso deve ser a responsável por este resultado; particularmente a participação dos nitratos. A Figura-3.19 mostra claramente a liberação de espécies nitrogenadas durante a realização da TPR para a amostra C400-Na, podendo ter sido ocasionada pela decomposição ou redução de espécies NO_3^- residuais. Quando essas espécies são decompostas/reduzidas durante a programação de temperatura, gases como o nitrogênio ou o óxido nitroso podem atingir o TCD, mesmo utilizando-se uma trapa de gelo seco entre o catalisador e o detector, perturbando o sinal. Entretanto, mais importante do que essas perturbações, está o consumo de hidrogênio utilizado na redução desses nitratos, que soma-se ao H_2 utilizado na redução de Ce^{4+} à Ce^{3+} , levando portanto a um grande erro no cálculo da porcentagem de redução do CeO_2 . Esses íons nitrato utilizam parte do H_2 presente para se reduzirem, mais provavelmente o hidrogênio das espécies $(\text{Ce} - \text{H})^{3+}$, como sugerido por Barbier et al. [10] em catalisadores Rh- CeO_2 dopados com nitrato. Esse fato, portanto, justificaria a ausência do pico negativo em amostras de C400 dopadas com nitratos de alcalinos e resultaria num perfil onde o primeiro pico de redução seria significativamente maior que o esperado para a redução do CeO_2 superficial.

A existência de nitratos no catalisador após calcinação a 450°C , mostrou, de modo geral, que a decomposição térmica deste ânion é dificultada quando presente na superfície do CeO_2 , principalmente na presença de um metal alcalino ou alcalino terroso. Após a impregnação do óxido de cério com nitrato de sódio ou ácido nítrico, uma fração de NO_3^- resiste ao tratamento de decomposição térmica. Assim, parece que alguns íons nitrato podem reagir com a superfície do óxido de cério para formar novas espécies que são mais estáveis à decomposição durante o tratamento de calcinação ao ar. A presença de alcalinos parece estabilizá-las ainda mais, conforme os resultados de TPR-EM indicaram.

A ausência de uma clara dessorção de hidrogênio pode também estar relacionada a outros fatores. Por exemplo, ela não é verificada quando utiliza-se o equipamento termogravimétrico acoplado a um espectrômetro de massas quadripolar, independente do sólido em análise. Esse caso, em particular, provavelmente deve-se à hidrodinâmica do sistema, pois o H_2 não percola o leito catalítico como ocorre no equipamento tradicional de TPR, podendo surgir problemas de difusão que inibam ou reduzam o fenômeno de estocagem de H_2 .

Outro fator que pode influir no perfil de TPR são outras espécies adsorvidas na superfície da amostra, como carbonatos, naturalmente presentes na superfície do CeO_2 [1], os quais poderiam reagir com o H_2 , conforme discutido anteriormente. Além disso, essas mesmas espécies podem se dessorver perturbando o sinal do TCD e assim indicando um consumo de H_2 irreal.

Embora alguns problemas relacionados à TPR já tenham sido tratados [31,32], esse aspecto da reatividade de espécies adsorvidas em relação ao consumo de hidrogênio e a contribuição de espécies que se dessorvem no sinal de condutividade térmica têm recebido atenção limitada. Aparentemente, a altas temperaturas e sob atmosferas redutoras, elas são capazes de participar no consumo de hidrogênio e gerar monóxido de carbono ou mesmo metano [9].

Com os óxidos de cério de alta área específica estudados neste trabalho (série C400), alguns desses fenômenos ocorridos durante a TPR, foram detectados, eliminando a possibilidade de simplesmente quantificar a redução do Ce^{4+} pela integração do perfil resultante. Essa conclusão foi possível graças a realização da TPR em equipamento tradicional acoplado a um espectrômetro de massa que permitiu acompanhar simultaneamente a evolução de diferentes compostos na fase gasosa, como o hidrogênio ($m/e=2$), NO ($m/e=30$), CO_2 ($m/e=44$), CO e N_2 ($m/e=28$), C ($m/e=12$) etc. Esses resultados confirmam a presença do pico negativo e, mais que isso, confirmam que o pico negativo observado é realmente devido à liberação de H_2 e não apenas uma perturbação do sinal TCD ocasionada pela saída de espécies contaminantes (Figura-3.18). Além disso, observa-se uma nítida evolução de nitratos e carbonatos durante a TPR, com a detecção de saída de CO, CO_2 , N_2 , NO e outros. Outro fato interessante observado, diz respeito à estabilização de carbonatos, por parte do sódio, conforme indicado nos resultados de IV "in situ". Essas espécies, em amostras de CeO_2 sem alcalinos, são reduzidas a CO e eliminadas a temperaturas de redução inferiores a 600°C . Com sódio, elas somente são formadas a 600°C e, de acordo com os resultados de TPR-EM, eliminadas a temperaturas próximas de 800°C , indicando sua maior estabilidade.

Da discussão precedente pode-se concluir que quando os perfis de TPR são monitorados por um sistema analítico global, como o TCD, somente picos bem separados devem ser considerados e quantificados. A existência de picos não resolvidos entre dois picos de redução deve ser analisada com cuidado pois muitas vezes eles são ocasionados por uma simples dessorção de hidrogênio ou de espécies contaminantes, durante a programação de temperatura. Nessa situação, ou seja, quando o hidrogênio é dessorvido em alguma parte do perfil de TPR, o consumo de hidrogênio em temperaturas menores não pode ser transformado simplesmente em "grau de redução". Da mesma forma, a possibilidade de uma co-redução de espécies nitrato ou carbonato, na mesma faixa da temperatura de redução do óxido de cério inviabiliza a utilização da TPR como método de determinação da porcentagem de redução do catalisador.

Devido às dificuldades em quantificar o consumo de hidrogênio durante a TPR, este trabalho propôs usar o consumo de oxigênio durante a TPO para se estimar o grau de redução. Tal metodologia tem sido utilizada com sucesso para catalisadores metálicos suportados [33,34]. No caso do óxido de cério, esta técnica pode não ser adequada pois se houver estocagem de H_2 e este não for liberado, vai interferir reagindo com o oxigênio durante a TPO. Além disso pode haver CO ocluído, após redução, a temperaturas maiores que 230°C [9]. Finalmente, uma pequena quantidade de oxigênio móvel tem sido detectada após redução e reoxidação à baixas temperaturas (estocagem de oxigênio) [1]. Portanto, como no caso da TPR, a quantidade de oxigênio consumida na TPO pode não ser unicamente utilizada na reoxidação do óxido de cério reduzido.

Frente a essas incertezas, aplicou-se, então, uma técnica física de caracterização da espécie reduzida. Embora limitada a apenas duas amostras, a medida da susceptibilidade magnética através de uma microbalança magnética, permitiu a avaliação da redução do catalisador sem a interferência de eventuais contaminantes que prejudicassem as medidas através de sua decomposição ou redução durante a TPR. Os resultados obtidos por esta técnica mostram que a presença de íons sódio associados a nitratos inibe a redução do catalisador e não a promove como indicado pela TPR (Figura-3.22).

Pela literatura [1,4], no gráfico da fração de redução da amostra (obtida pela técnica magnética) em função temperatura de redução, os patamares observados indicam as formas estequiométricas mais estáveis do óxido de cério. Laachir [1] propõem uma correlação entre o valor da fração reduzida obtida no primeiro patamar (redução da superfície do CeO_2) e a área específica, numa analogia ao trabalho de Johnson e Mooi [3] (Figura-3.28). Essa correlação mostrou-se aplicável para a amostra C400-Na, indicando que não houve modificação no comportamento oxirredutor do CeO_2 com a introdução do sódio, que atuou diminuindo a área específica da amostra, seja pelo bloqueio dos microporos, seja pelo aumento da cristalinidade do material. Porém, a estimativa da fração de redução para a amostra C400-H não levou a resultados coerentes. Embora essa correlação não ajuste bem os dados para os sólidos de altas áreas superficiais (conforme observado pela Figura-3.28), a diferença entre C400 e C400-H foi significativa, apesar de apresentarem áreas superficiais bem próximas (aproximadamente $115 \text{ m}^2/\text{g}$). O aditivo introduzido (HNO_3) atua no sistema, promovendo, aparentemente, uma "limpeza" através da eliminação parcial dos carbonatos superficiais, fenômeno este bem visualizado nas Figuras-3.17.b e 3.19, facilitando assim a redução superficial do CeO_2 .

Outro aspecto a ser analisado na Figura-3.22 é o comportamento da amostra C400-Na após 600°C . Durante as análises pela técnica magnética, a redução do C400-Na é bem lenta, e apenas a partir de 550°C se processa efetivamente, aproximando-se da redução obtida para C400-H. Essa temperatura coincide com a saída dos nitratos, como identificado pelos resultados de TPR-EM (Figura-3.19) e pela TPR acompanhada por ATG/DTA (Figura-3.17.c). A presença de nitratos também interfere na redutibilidade do CeO_2 , principalmente na presença de alcalinos, conforme observado pelos resultados experimentais de TPR e pelos dados de Barbier et al. [10]. Assim, após a eliminação dos nitratos do sistema, o sólido C400-Na provavelmente se reduz bruscamente atingindo a fração de redução apresentada pela amostra C400-H.

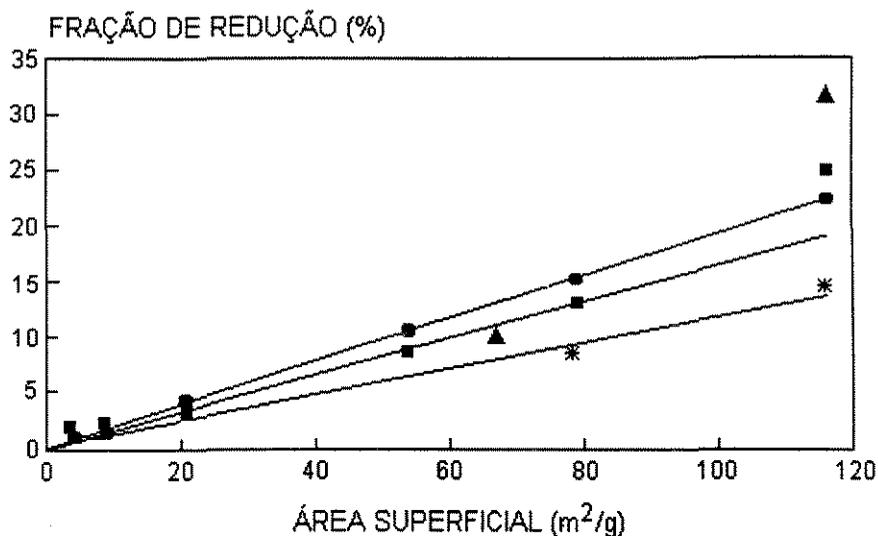


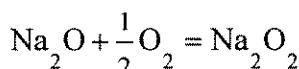
Figura-3.28: Fração de redução correspondente ao patamar da curva de magnetismo em função da área superficial BET. (● % calculada [4], ■ % experimental via magnetismo [4], * % TPR[4] e ▲ % experimental via magnetismo).

Com relação aos resultados de TPO realizados após redução, nota-se que existe coerência com os observados via magnetismo, ou seja, ambos confirmam que a impregnação com nitratos de alcalinos dificultam a redução do CeO_2 . Portanto, os valores de TPO na Tabela-3.4, apesar das limitações citadas anteriormente, parecem avaliar melhor a extensão da redução do óxido de cério do que as várias associações entre TPR_1 , TPR_2 e TPR' .

Em continuidade, resume-se o efeito dos aditivos sódio e bário, em algumas propriedades do óxido de cério. No caso do sódio, os resultados indicam que este proporciona uma redução da área específica do catalisador, principalmente devido a um bloqueio dos microporos, além de um aumento de cristalinidade do sólido. O sódio, portanto, favorece a sinterização do CeO_2 . Os resultados de redução em balança magnética e TPO mostram que o Na proporciona um efeito de inibição da redução da superfície do óxido de cério, devido a perda de área específica que ele promove. Por outro lado, os resultados de TPR associados à espectroscopia de massa atribuem à sua presença, maior estabilidade das espécies nitrato, registrando a redução de espécies NO_3^- simultaneamente à dos íons cério. A técnica de IV "in situ", confirma que, em catalisadores com sódio, ocorre um nítido aumento de estabilidade dos carbonatos, os quais se reduzem apenas a temperaturas superiores a 400°C , originando CO que permanece adsorvido. Além disso, os resultados de ESCA sugerem a presença de espécies oxigênio superficiais, altamente reativas, que podem estar associadas a essa maior estabilidade das espécies superficiais quando em presença de sódio.

Sobre esse assunto, existem alguns trabalhos que analisam a interação entre o óxido de cério e o sódio. Segundo Lin et al. [35], as espécies oxigênio reativas nos óxidos de TR estão sob

forma de oxigênio adsorvido (espécies peróxido) enquanto que nos de metais alcalinos elas fazem parte da rede cristalina na forma O⁻. A presença de ambos, simultaneamente, é discutida por Tong et al. [17,18], Barrault et al.[36] e tem por base o trabalho de Ito et al.[37]. Segundo Ito e colaboradores, uma similaridade entre o raio do principal composto catalítico e o do respectivo dopante pode ter uma influência decisiva na formação de sítios ativos. Considerando-se que os raios atômicos do Na⁺ e do Ce⁴⁺ são, respectivamente, 0,97 e 0,94Å, o sistema C850-Na poderia se inserir nessa teoria. No caso em questão, o metal alcalino (Na) se ajustaria na vacância do cátion de um óxido metálico de maior valência (Ce), de forma a criar centros O⁻. Assim, teríamos sítios ativos do tipo Na⁺O⁻. Segundo Tong et al. [17,18], espécies peróxidos também estão presentes na superfície do CeO₂ pela deposição do sódio sobre o suporte, originando o Na₂O₂ que está em equilíbrio com o Na₂O pela reação:



Neste trabalho, não foram realizadas análises de EPR para confirmarmos a presença de espécies O⁻, porém há indícios de espécies peróxido na análise do pico O1s, que podem se converter a O⁻ pela relação:



enfazando a presença de espécies oxigênio reativas no C850-Na.

Em suma, o sódio parece não afetar as propriedades oxirredutoras do CeO₂, a menos de um efeito físico de diminuição de área específica. Por outro lado é nítida sua interação química com as espécies nitrato e carbonato presentes na superfície do óxido de cério.

O bário apresenta algumas características semelhantes às do sódio, como redução da área específica e aumento da cristalinidade do CeO₂, mas em menor extensão. A estabilização de espécies carbonatos e nitratos aparenta ser menos significativa, com a eliminação de nitratos a temperaturas de calcinação mais baixas conforme os resultados de IV. Os resultados de ESCA mostram um menor teor de bário na superfície, talvez indicando a presença de núcleos de Ba ou sua penetração para o interior do sólido, mas nada relativo a presença de espécies oxigênio reativas foi observado. No tocante ao comportamento oxirredutor do óxido de cério, os resultados de TPO realizados após TPR tradicional apontam uma importante contribuição do bário no sentido de promover a redução do CeO₂. Uma possível explicação seria a tendência que o bário tem de se combinar com carbonatos [20]. Os resultados de difração de raios X confirmam essa propriedade indicando a formação de carbonato e nitrato de bário no caso de altos teores desse elemento, sendo que a fase BaCO₃ é estável em atmosfera redutora até 600°C. Em resumo, o bário atua como um "agente limpante" da superfície, combinando-se com carbonatos e nitratos, facilitando a redução do CeO₂. Contudo, sua ação parece ser muito mais efetiva que a do C400-H. Aparentemente a impregnação com ácido nítrico atua no momento da preparação do catalisador. No caso do bário, sua atuação parece se dar no decorrer da redução, através de sua combinação com as espécies presentes naquele momento, facilitando-a. É possível que o bário além de auxiliar a redução da superfície do CeO₂, também promova a redução de parte de seu interior.

2. TESTES CATALÍTICOS

A escolha das reações químicas utilizadas na avaliação catalítica do óxido de cério puro e aditivado baseou-se nos seguintes aspectos: dar ênfase a reações de oxidação, onde normalmente o óxido de cério tem um papel de destaque; estudar reações envolvendo o etanol como reagente, na busca de informações sobre o caráter ácido básico dos catalisadores (reações de decomposição do etanol) e, por se tratar de um combustível alternativo nacional, avaliar a distribuição dos produtos resultantes da atuação do CeO₂ na oxidação do etanol.

2.1- Oxidação Desidrogenante do Etano

O estudo da oxidação desidrogenante do etano (OXDE) foi realizado com o intuito de ampliar os conhecimentos sobre a reatividade superficial do óxido de cério na oxidação de alcanos, mais especificamente do etano. A presença de aditivos como bário e sódio pode alterar significativamente essas propriedades [17-19,38].

Para estes experimentos, selecionaram-se os catalisadores da série C850, pois as temperaturas de reação utilizadas foram superiores às temperaturas de pré-tratamento da série C400. Além disso, ensaios preliminares indicaram uma maior seletividade a eteno para as amostras da série C850.

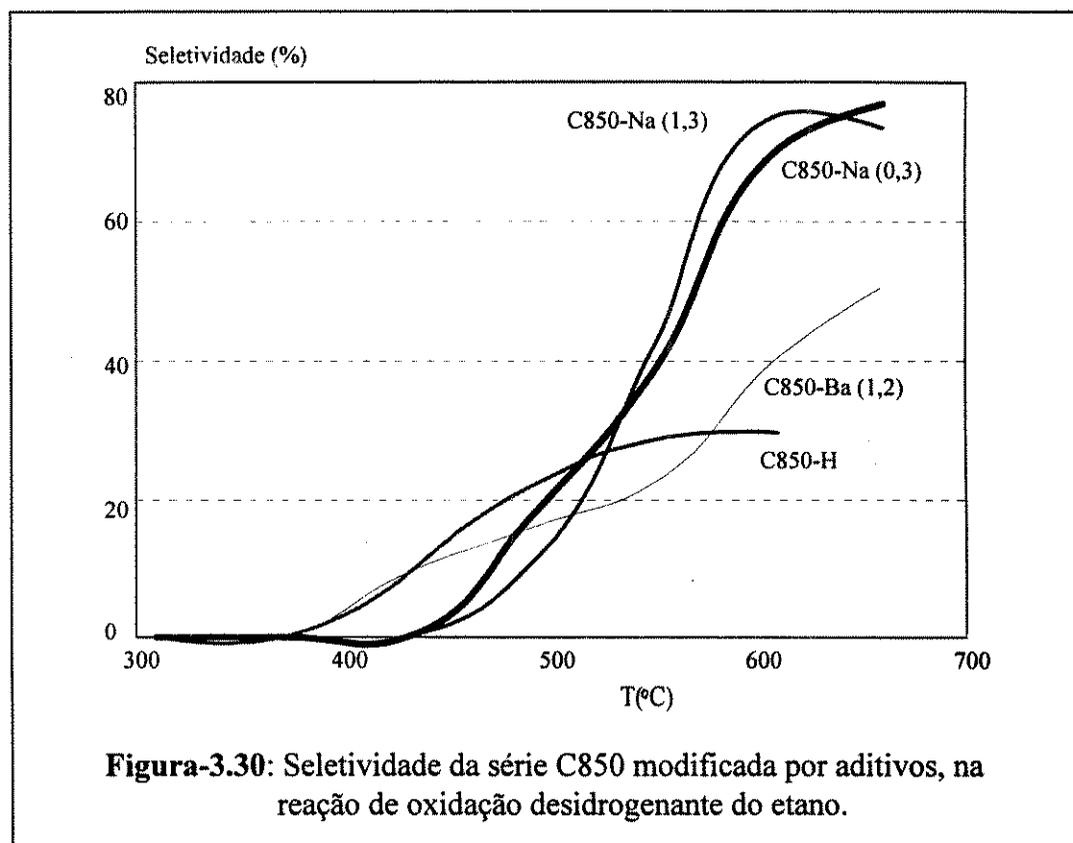
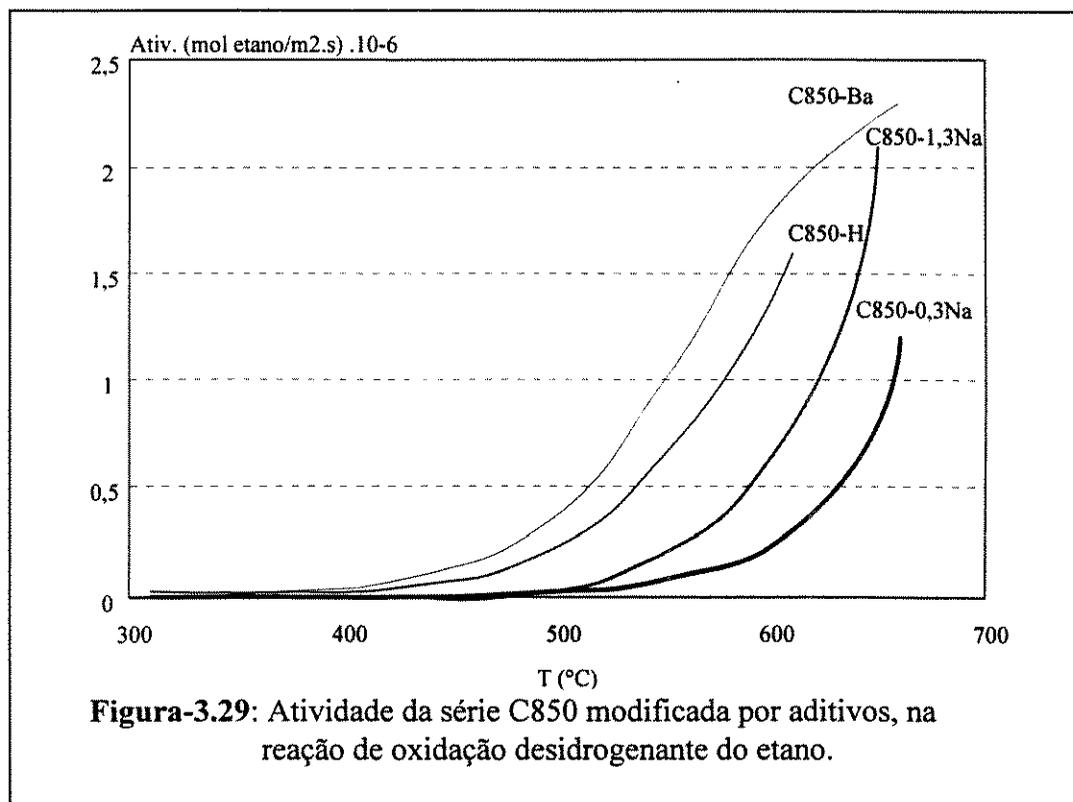
A Figura-3.29 apresenta a atividade dos catalisadores em função da temperatura de reação. Observa-se que as amostras C850-H e C850-Ba apresentam atividades globais semelhantes enquanto a presença de sódio leva a um decréscimo da mesma. Comparando-se os dois sistemas dopados com Na, verifica-se um aumento da atividade com o teor deste alcalino.

Os produtos desta reação foram essencialmente o eteno, formado pela desidrogenação oxidante, e o CO₂ como produto da reação de combustão total. Metano, em concentrações muito pequenas, foi observado no caso de algumas amostras.

A Figura 3.30 apresenta a seletividade a eteno dos catalisadores da série C850 em função da temperatura de reação. Uma comparação das seletividades dessas amostras deveria ser feita em condições de iso-conversão e iso-temperatura. No entanto, como as atividades são muito diferentes, esses critérios não puderam ser adotados. A opção foi compará-las a diferentes temperaturas de reação e sob condições de isoconversão de O₂, tendo em vista ser este o reagente limitante. A Tabela-3.11 apresenta os valores de seletividade para uma conversão de O₂ de aproximadamente 11%.

Tabela-3.11: Seletividade dos catalisadores da série C850 para uma conversão de O₂ de 11%

Amostra	Temp. (°C)	Conc. Molar dos Aditivos	Conv. O ₂ (%)	Seletividade (%)		
				C ₂ H ₄	CO ₂	CH ₄
C850-H	490	-	9,4	19	81	-
C850-Ba (1,2)	450	0,09	13,2	10	90	-
C850-Na (0,3)	550	0,14	9,6	39	61	0,3
C850-Na (1,3)	550	0,56	12,0	42	57	0,4



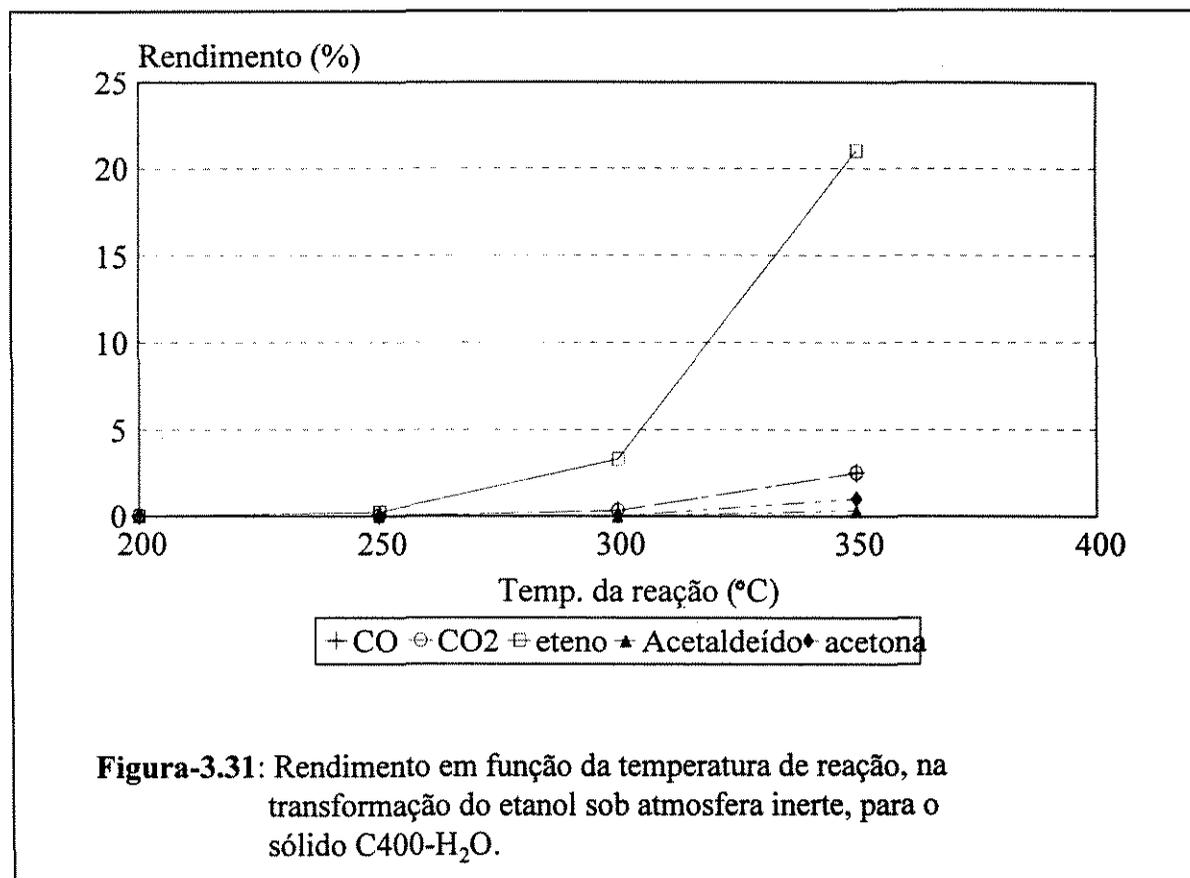
A amostra C850-H apresenta uma seletividade de somente 19% para a formação de eteno e de 81% para o CO_2 , indicando que neste caso, a via de oxidação total é favorecida em detrimento da via de desidrogenação. Com a adição de bário, a seletividade a C_2H_4 diminui ainda mais (10%), ou seja, o bário aparenta promover a oxidação total do etano a CO_2 . A introdução de sódio leva a resultados mais interessantes, promovendo nitidamente a formação de eteno. Para um teor de 0,3% de Na a seletividade a C_2H_4 elevou-se para quase 39%, enquanto um teor em sódio mais elevado (1.2 %) não causou modificações significativas na seletividade (42%). Em suma, a adição de sódio favorece a formação de produtos C_2 na reação de oxidação desidrogenante do etano. O bário, ao contrário, favorece a oxidação completa a CO_2 .

2.2- Transformação do Etanol

2.2.1- Transformação do etanol em atmosfera inerte

A transformação do etanol, quando conduzida em atmosfera inerte, permite avaliar as propriedades ácido-básicas dos catalisadores, através da análise de suas atividades e distribuição de produtos de reação.

Os resultados experimentais, no caso das amostras da série C400 (Figura-3.31), mostram que a reação tem início a 250°C com a formação de eteno enquanto o acetaldeído só foi observado a partir de 350°C .



De forma a se trabalhar num nível de conversão intermediário, selecionou-se a temperatura de 350°C para os demais ensaios. A Figura-3.32 apresenta a conversão total para os catalisadores estudados (série C400), lembrando que os experimentos foram conduzidos mantendo-se constante a área específica total das amostras no reator. Nota-se que a impregnação com água ou com nitrato de bário em dois teores diferentes (1,3 e 8,8 %), não acarretou grandes alterações em termos de conversão. Entretanto, a adição de sódio (1%) ocasionou uma redução sensível na atividade. Isso pode ser resultante de um bloqueio físico dos poros ou de uma interação química do Na com a superfície do CeO_2 , reduzindo a sua atividade.

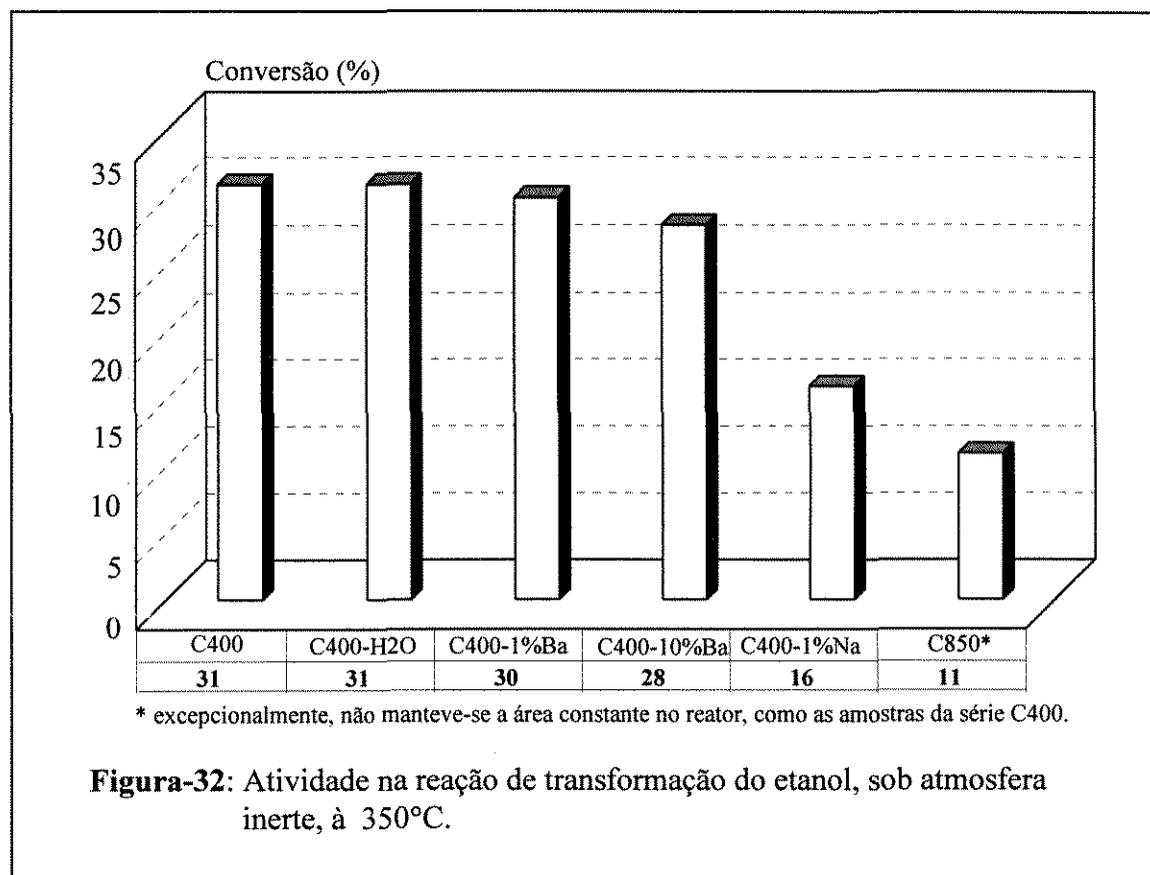
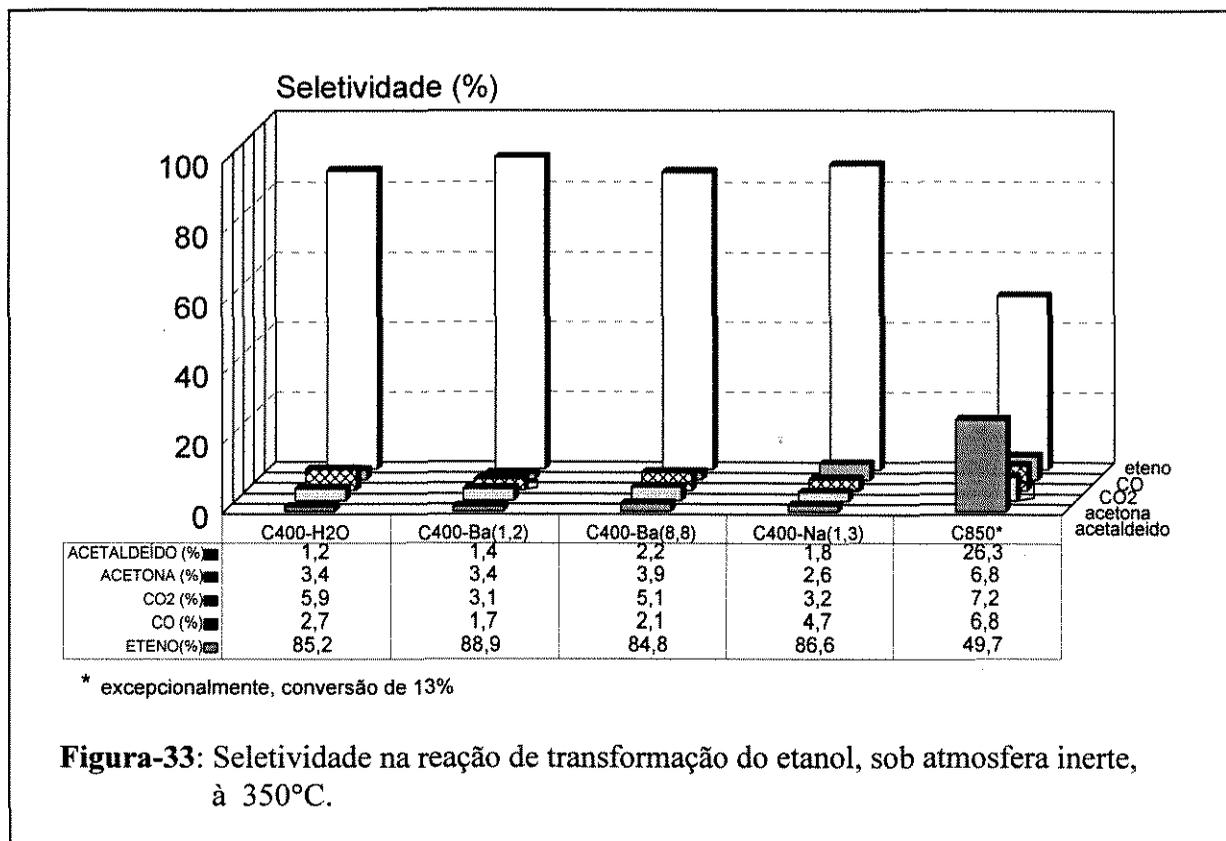


Figura-32: Atividade na reação de transformação do etanol, sob atmosfera inerte, à 350°C .

Para a amostra C850, devido a sua menor área específica em relação ao catalisador C400 (24 vezes), decidiu-se manter a mesma massa de catalisador nos dois casos. Apesar da baixa área específica, o sólido C850 apresentou uma conversão de 11%, apenas três vezes inferior à observada para o catalisador C400 de alta área. Em termos de atividade intrínseca, a amostra C850 é, portanto, 7 vezes mais ativa que o catalisador C400.

Uma análise da distribuição dos produtos da reação (Figura-3.33) mostra a alta seletividade para a formação de eteno, indicando que a reação de desidratação do etanol predomina, com pequenas contribuições de outras reações como a desidrogenação a acetaldeído. A desidratação é usualmente atribuída a sítios ácidos. Assim, uma maior seletividade a eteno indica uma predominância do caráter ácido da superfície destes catalisadores.

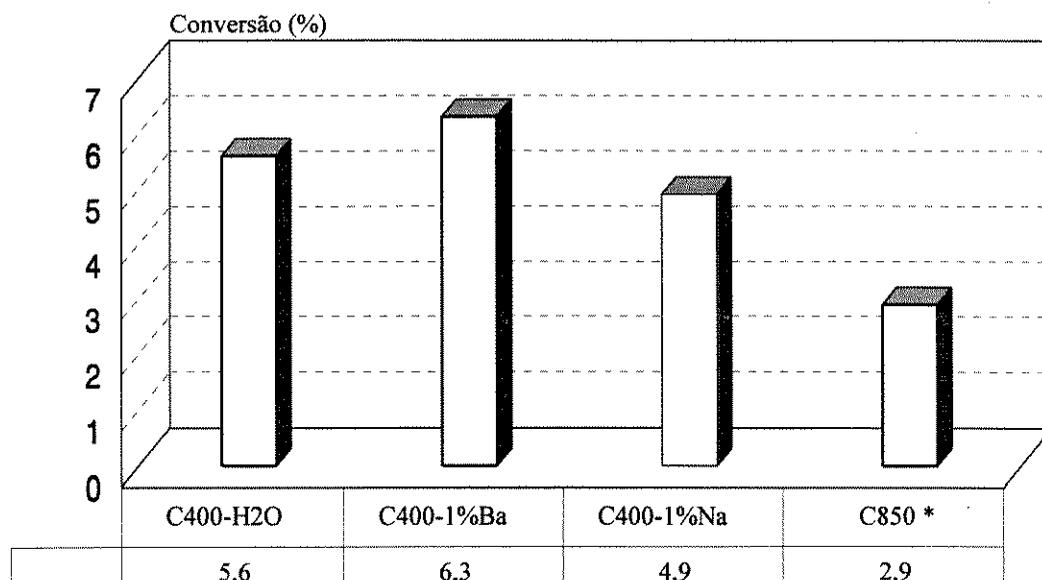


É provável que o sódio interaja com os sítios ácidos da superfície do CeO₂ diminuindo a atividade mas não alterando sensivelmente a seletividade da reação. No caso do bário não se observa um efeito significativo, independentemente do teor deste aditivo. Conforme indicam os resultados de DRX da amostra com alto teor de Ba, observa-se a formação de uma nova fase, referente a carbonato de bário, que, como sugerem os resultados, aparentemente não interfere nos sítios superficiais do CeO₂.

No caso da amostra C850, os produtos formados são basicamente os mesmos obtidos com a série C400. Nota-se, entretanto, uma menor tendência na formação de eteno e um aumento importante na produção de acetaldeído. Portanto, nesse caso a superfície do óxido de cério aparenta ser menos ácida que na série C400, havendo uma maior contribuição dos sítios básicos para a desidrogenação do etanol.

2.2.2- Transformação do etanol em atmosfera oxidante

Ao contrário dos testes realizados em atmosfera inerte, a oxidação do etanol foi marcada pela desativação da maioria dos catalisadores utilizados, o que pode estar relacionado ao baixo teor de oxigênio na mistura reacional. Mesmo após 5 h numa mesma condição de operação, não se atingiu uma atividade estável. Assim, os resultados apresentados nas Figuras-3.34 e 3.35, correspondem, respectivamente, às atividades e seletividades medidas para um mesmo tempo de reação de cerca de 2 h. De forma semelhante à reação em atmosfera inerte, manteve-se constante a área específica total das amostras no reator, exceto para o sólido C850 para o qual utilizou-se a mesma massa da amostra C400.



* excepcionalmente, não manteve-se a área constante no reator, como as amostras da série C400.

Figura- 3.34: Atividade na reação de transformação do etanol, sob atmosfera oxidante, à 200°C.

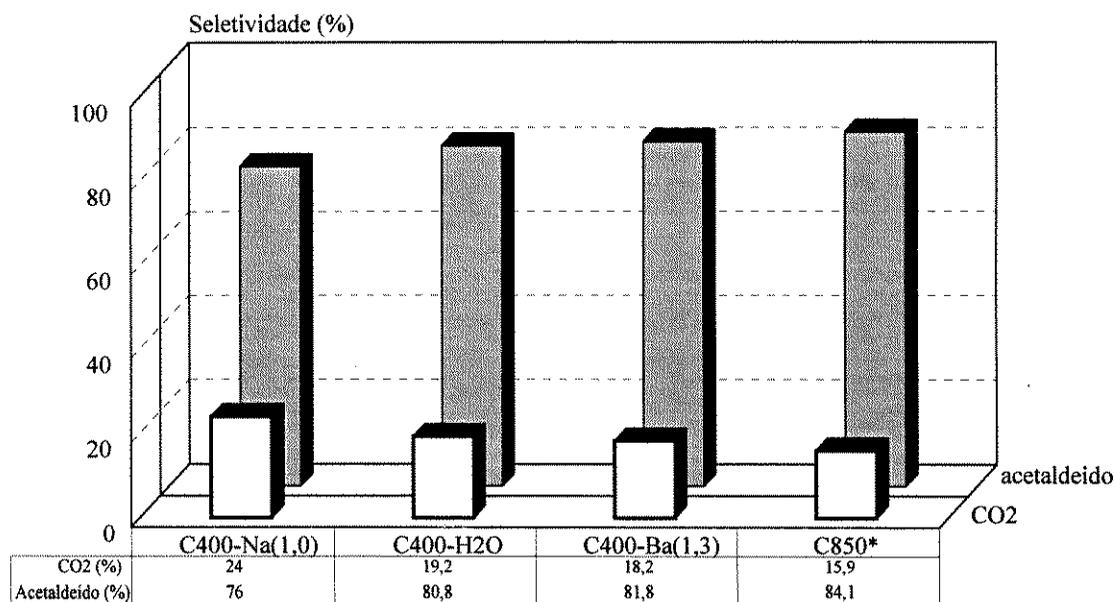


Figura-35: Seletividade na transformação do etanol, sob atmosfera oxidante, à 200°C (conversão média de 5,6%).

Para a reação em meio oxidante, os catalisadores já apresentam uma atividade importante a 200°C , diferentemente do observado com a reação em atmosfera inerte. Testes realizados inicialmente com ar como fonte de oxigênio mostraram que estes catalisadores são muito ativos e, devido à exotermicidade da reação, era difícil operar em regime estável e em condições de baixa conversão. Por esta razão, decidiu-se trabalhar com uma mistura contendo 1% de O_2 em He.

Em relação aos resultados obtidos em atmosfera inerte, constata-se também que a distribuição de produtos muda radicalmente (Figura 3.35). Enquanto no primeiro caso o produto principal é o eteno, em presença de O_2 este produto não é obtido e o acetaldeído é preferencialmente formado junto com quantidades importantes de CO_2 .

A adição de alcalinos leva a um ligeiro decréscimo da atividade para os catalisadores da série C400, sem, no entanto, alterar sensivelmente a seletividade. Cabe observar que, a exemplo dos testes em atmosfera inerte, o catalisador C850 apresenta tanto a atividade intrínseca como a seletividade para acetaldeído maiores que as observadas para a amostra C400.

2.3- Discussão

2.3.1- Oxidação Desidrogenante do Etano

O objetivo de se estudar a oxidação desidrogenante do etano (OXDE) para o óxido de cério, é obter informações principalmente no que se refere às espécies superficiais reativas, já que existem muitos trabalhos sobre esta reação e sobre a reação de oxidação dimerizante do metano (ODM) envolvendo os mais diversos tipos de óxidos.

Neste trabalho estudaram-se os catalisadores da série C850 (baixa área específica), contendo sódio ou bário como aditivos. Observa-se que a adição de sódio diminui consideravelmente a atividade do catalisador enquanto que a seletividade a eteno aumenta. Quando comparados à isoconversão de O_2 , os catalisadores contendo sódio são os mais seletivos a eteno, seguidos pelo sólido não aditivado e, finalmente, pelo sólido contendo bário. Por outro lado, quando aumenta-se o teor de sódio, tanto a atividade quanto a seletividade são favorecidas.

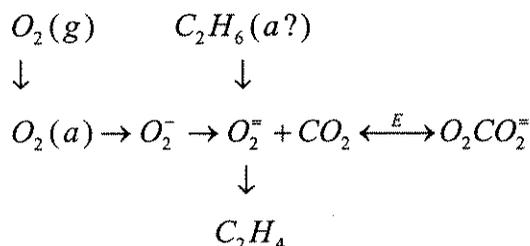
A importância da área específica sobre o desempenho catalítico na oxidação dimerizante do metano tem sido discutida por diversos autores [39,40]. Segundo Aika (40), em geral, dentre os possíveis catalisadores para a ODM, os de menor área específica são mais seletivos em C_2 (etano e eteno). Essa afirmação é baseada principalmente em estudos com MgO dopado com metais alcalinos e os autores sugerem que essa reação possa ser considerada sensível à estrutura.

No que diz respeito aos resultados obtidos neste trabalho para a OXDE, pode-se dizer que as conclusões de Aika não se aplicam, ou seja, somente uma variação de área específica não é suficiente para explicar o comportamento dos catalisadores nesta reação. Efetivamente, os sólidos C850-Na(0,3) e C850-Ba(1,2), catalisadores com aproximadamente a mesma área específica, apresentaram valores de seletividade nitidamente diferentes (Figura-3.30). Assim, estes resultados sugerem que a presença de sódio não aumentou a seletividade somente porque

houve diminuição da área específica, mas sobre tudo porque o mesmo atua como um promotor de seletividade a eteno.

Inúmeros estudos têm se preocupado com o aspecto mecanístico das reações ODM e OXDE. O mecanismo proposto para esta reação tem, como passo inicial, a remoção de um átomo de hidrogênio do etano com a liberação de um radical etila na fase gasosa. O butano, quando produzido, é formado por dimerização direta dos radicais etila. No entanto, os mecanismos que produzem eteno, metano e óxidos de carbono são menos óbvios. Como a formação de eteno na ODM deve-se provavelmente à uma posterior oxidação do etano inicialmente formado, o mecanismo deve ser comum a ambas as reações [41].

Dubois et al. [42], estudando a reação de ODM sobre óxidos de terras raras, verificaram a existência de oxigênios diatômicos na forma de peróxido ($O_2^=$) ou peróxicarbonato ($O_2CO_2^=$). Kooh et al. [43] mostraram haver uma grande similaridade entre a cinética para LiMgO e para Sm_2O_3 e, portanto, sugerem que um mecanismo similar se aplique a ambos os catalisadores. Além disso, Peil et al. [44] e Cant et al. [45] mostraram, por meio de estudos com isótopos de oxigênio, que o oxigênio do CO_2 era trocado com o oxigênio molecular na superfície de LiMgO. Considerando-se que o mesmo ocorra para o óxido de cério, e supondo que a espécie ativa para a abstração do hidrogênio seja $O_2^=$ ou O_2^- , estando as mesmas em equilíbrio, Swaan [41] propõe que:



Segundo o autor, pode-se assumir que a molécula de etano reage com as espécies peróxido $O_2^=$ formando eteno, supondo-se que as espécies oxigênio são geradas a partir de um "reservatório de oxigênio", o que é bem típico do CeO₂ (facilidade de oxirredução). Provavelmente, à baixas temperaturas, esse "reservatório" estará quase cheio e, nesse caso, a adsorção de etano seria o passo limitante da reação. Já a altas temperaturas, a quantidade de oxigênio na superfície diminui e a velocidade de adsorção de oxigênio deve se tornar o fator limitante [41].

A análise dos resultados de ESCA do presente trabalho mostra a presença de espécies peróxido ($O_2^=$) somente na superfície do catalisador contendo sódio e, aparentemente, um aumento do teor de sódio implica num aumento dessas espécies (Tabela-3.6). Assim, o sódio parece favorecer a formação de espécies $O_2^=$ e, portanto, aumenta o número de sítios ativos para a formação de eteno, justificando o aumento na seletividade observado. Por outro lado, com bário, observou-se exatamente o oposto, ou seja, o favorecimento da oxidação total a CO_2 (queda de seletividade). Isto parece confirmar os resultados do estudo sobre o comportamento oxirredutor, que indicam o bário como um promotor da oxirredução do sistema. Este comportamento poderia estar associado ao fato do bário reagir com os carbonatos e nitratos presentes na superfície do CeO₂, liberando os sítios ativos ocupados pelos mesmos.

2.3.2- Transformação do etanol em atmosfera inerte

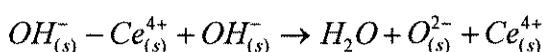
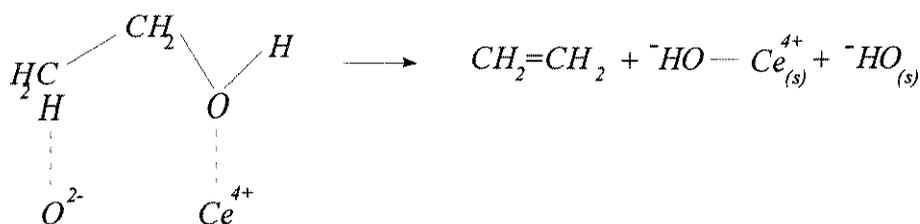
A transformação de álcoois é uma reação largamente empregada para a caracterização de propriedades ácido-básicas de catalisadores, sendo o etanol e o isopropanol as moléculas mais empregadas. A adsorção de uma molécula de álcool num centro ácido pode levar à formação de olefinas e/ou éteres (desidratação) enquanto que, em presença de centros básicos ou metálicos, a reação de desidrogenação é favorecida.

Neste estudo, a conversão do etanol sobre óxido de cério na ausência de oxigênio, levou principalmente à formação de eteno, mostrando uma maior influência dos centros ácidos, provavelmente associados a íons Ce⁴⁺. Não se pode excluir, no entanto, a presença de Ce³⁺ na superfície do catalisador, uma vez que a formação de H₂, associada à de acetaldeído, poderia levar à redução de parte do Ce⁴⁺. A mudança de coloração do catalisador de amarelo claro (início da reação) para cinza (fim da reação) pode ser uma evidência da redução do catalisador, embora a formação de depósitos de carbono possa igualmente justificar a alteração na coloração observada.

A adição de alcalinos ao catalisador teve efeitos diversos. O bário, mesmo em quantidades relativamente elevadas, pouco afetou a atividade global, enquanto que o sódio conduziu a um sensível decréscimo da mesma. Este efeito do sódio é conhecido no caso de aluminas, onde a presença de pequenas quantidades do alcalino leva à uma diminuição da acidez superficial e, conseqüentemente, da atividade catalítica. Segundo Zaki et al. [46], que estudaram a adsorção e as reações superficiais de piridina em catalisadores de CeO₂ puro e com aditivos, a introdução de íons sódio também tem um efeito de envenenamento muito forte em todas as propriedades ácidas do óxido de cério. Este íon afeta igualmente, no caso da alumina, além da atividade, a seletividade da reação, favorecendo as reações de formação de éter etílico e acetaldeído. Neste caso, não foi observada uma modificação na seletividade associada à presença de sódio, seletividade esta que se manteve praticamente inalterada em relação ao sistema não dopado com sódio.

Zaki et al. [47], em continuidade ao trabalho citado, estudaram também a decomposição do isopropanol em CeO₂, acompanhando a reação por espectroscopia IV. No referido trabalho, os autores propõem um esquema reacional para cada etapa o processo de decomposição do isopropanol. No caso da desidratação de álcoois, seriam dois os possíveis intermediários da reação: espécies alcóxidos adsorvidas ou moléculas de álcool adsorvidas. Os resultados sugerem que as moléculas de álcool coordenadas sejam mais importantes que as espécies alcóxidos na reação de desidratação. Assim, a reação de desidratação deve ocorrer em íons Ce⁴⁺ e O²⁻ coordenadamente insaturados. Fazendo-se uma analogia entre os estudos de Zaki et al. e o presente trabalho, pode-se propor, no caso do etanol, os seguintes esquemas reacionais:

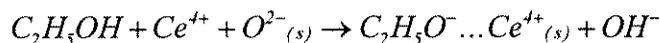
* reação de desidratação:



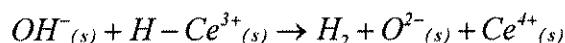
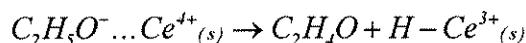
Tendo-se observado o desaparecimento de espécies alcóxidos da superfície quando produtos de desidrogenação aparecem na fase gasosa [47], conclui-se que essas espécies são intermediários reativos para a referida reação, tendo-se, portanto:

* reação de desidrogenação:

- formação de espécies alcóxido



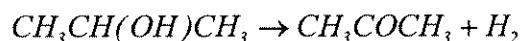
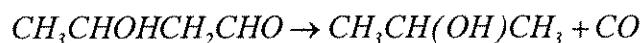
- formação de acetaldeído



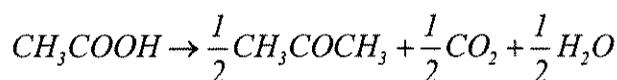
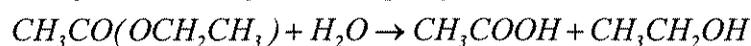
Segundo Zaki e Sheppard [48], no caso do etanol, reações secundárias do acetaldeído também levariam à formação de propeno através de uma reação bimolecular envolvendo uma espécie acetaldeído adsorvida e uma molécula de acetaldeído da fase gasosa. O mecanismo envolveria o ataque nucleofílico de um grupo OH⁻ ao carbono metil, produzindo propeno e deixando espécies acetato adsorvidas na superfície. Contudo, isso não foi confirmado experimentalmente pois não se obteve propeno e sim acetona como produto reacional.

Outras rotas propostas pela literatura para reações secundárias do acetaldeído são a condensação aldólica e o esquema reacional proposto por Tischenko. Ambas partem do aldeído e levam, no primeiro caso a cetona e CO e, no segundo caso, a cetona, CO₂ e H₂O. Portanto, os resultados experimentais do presente trabalho indicam que ambas as rotas podem ser sugeridas para explicar a formação de acetona, CO e CO₂. Essas rotas são esquematizadas a seguir:

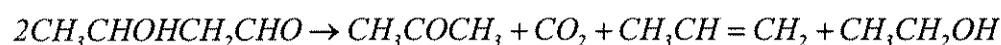
* Condensação aldólica:



* Rota de Tischenko, por formação de um éster, em competição com as reações anteriores:



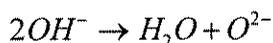
Kajan et al. [in 49] mostraram que o éster pode ser decomposto diretamente à cetona, mesmo na ausência de água:



Nakajima et al. [50] estudaram a conversão do etanol a acetona em catalisadores de ZnO-CaO e verificaram que a primeira etapa, nesse caso, também é a formação do acetaldeído a partir do etanol. A rota via condensação aldólica foi rejeitada no referido estudo pois não se observou a formação de CO. Cálculos termodinâmicos também mostraram que a rota de Tischenko não se aplica. Isso mostra que a seleção do mecanismo reacional é na maioria das vezes um estudo bem complexo.

Ainda em relação ao desempenho catalítico, cabe salientar a alta atividade por unidade de área da amostra C850, cerca de sete vezes superior à do óxido de cério C400. Este comportamento inesperado pode estar relacionado à presença de contaminantes na amostra C400, notadamente carbonatos e nitratos, que interagem com os sítios ativos, levando a uma menor atividade. Como observado por TPR, estas espécies se decompõem e/ou se reduzem a temperaturas superiores às dos testes catalíticos realizados, podendo, portanto, estar presentes durante a reação química.

Quanto à diferença de seletividade do catalisador C850 em relação aos catalisadores da série C400, pode se explicá-la através da interação do reagente com íons oxigênio. Segundo Zaki [46], diferentes temperaturas de calcinação podem levar à formação de espécies superficiais distintas e remover grupos OH da superfície (acidez tipo de Bronsted), segundo a reação:



Assim, a calcinação do óxido de cério a altas temperaturas (cerca de 800°C), diminui a acidez superficial e melhora a reatividade química dos sítios básicos. Com isso, promove-se as reações de desidrogenação, o que estaria de acordo com o aumento da seletividade a acetaldeído observado.

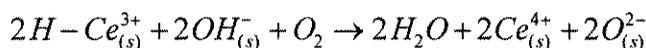
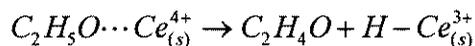
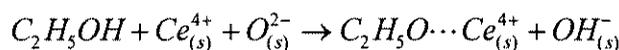
Por outro lado, não se pode excluir aqui também um efeito dos contaminantes presentes na amostra. Por exemplo, sabe-se que o CO₂ pode se adsorver tanto sobre sítios ácidos quanto básicos da alumina [51], sendo a estabilidade das espécies formadas função da temperatura de tratamento. Assim, é possível que, uma vez eliminadas estas espécies, uma maior proporção de centros básicos esteja presente, levando assim a um aumento da taxa de desidrogenação.

2.3.3- Transformação do etanol em atmosfera oxidante

Em presença de oxigênio, a atividade na reação de transformação do etanol praticamente não se altera com a introdução dos aditivos, observando-se uma ligeira diminuição de atividade com a adição de sódio. A 200°C já se tem uma atividade considerável, não se observando a formação de eteno mas, unicamente, de acetaldeído e CO₂. Assim, em condições oxidantes, observa-se a desidrogenação do etanol, mesmo a baixas temperaturas.

No caso da seletividade, mesmo modificações estruturais e texturais, como as ocorridas em C850-H₂O, não foram suficientes para alterá-la de maneira considerável.

Uma possível rota reacional para a formação de acetaldeído, através da reação de oxidação do etanol em CeO₂, seria:



mecanismo este, similar ao proposto por Dente et al. [in 52]. Esse mesmo mecanismo foi sugerido como uma possível rota para a obtenção de acetaldeído a partir do etanol em catalisadores de prata [53]. A formação de CO₂ provavelmente resulta da combustão total do etanol ou do acetaldeído.

Um aspecto característico desta transformação foi a instabilidade do sistema reacional. Observa-se intensa desativação dos catalisadores podendo-se, por exemplo, associá-la à redução do óxido de cério pelo hidrogênio formado na reação, cuja oxidação seria limitada pela baixa concentração de oxigênio no meio. Observou-se que, após reação, o catalisador apresentava uma tonalidade acinzentada, típica do CeO₂ reduzido ou de depósito de carbono.

Alternativamente, pode-se pensar na formação de depósitos de carbono, provavelmente oriundos de reações de condensação na superfície do catalisador. De fato, em alguns testes, observou-se a formação de compostos mais pesados, que ficavam retidos à saída do reator.

3. CONCLUSÕES

Os resultados apresentados neste capítulo mostram a complexidade do estudo das propriedades estruturais, oxirredutoras e catalíticas do óxido de cério, em particular no caso dos sistemas de elevada área específica (série C400), resultante das múltiplas interações com os aditivos e contaminantes, os quais já estão presentes no óxido precursor, como é o caso dos carbonatos, ou foram introduzidos durante a incorporação dos aditivos, como no caso dos nitratos.

A impregnação do óxido de cério com aditivos, ainda que em pequenas concentrações, leva a um acentuado decréscimo da área específica do material, tanto para o sólido de elevada quanto de baixa área específica. Este efeito pode, em parte, ser explicado por um aumento do tamanho de cristal, induzido pela presença de alcalino, como revelam os resultados de difração de raios X. No caso da série C400 outra possibilidade seria a oclusão de poros, uma vez que uma diminuição da microporosidade foi nitidamente observada nesses casos.

O estudo do comportamento oxirredutor do óxido de cério por TPR tradicional, levou à obtenção de perfis alterados pela redução e/ou decomposição de outras espécies presentes na superfície da amostra, como os nitratos e os carbonatos. O estudo por espectroscopia de infravermelho mostrou a presença destes contaminantes, mesmo após a calcinação dos

sólidos, os quais tendem a se tornar mais estáveis em presença dos aditivos alcalinos. A decomposição e/ou a redução destas espécies durante a realização da TPR, podem comprometer a quantificação do consumo de hidrogênio, o qual não estaria somente associado à redução de Ce^{+4} a Ce^{+3} .

Devido a estas dificuldades, intrínsecas à TPR clássica no estudo da redução do óxido de cério, tornou-se necessário o emprego de outros recursos, que permitissem uma melhor compreensão dos perfis TPR. A análise por espectroscopia de massas dos gases efluentes da TPR, realizada numa termobalança ou em equipamento tradicional, mostrou-se muito útil para o estudo da influência de espécies residuais sobre o perfil de redução. Os resultados revelam que os carbonatos são eliminados essencialmente sob a forma de CO_2 e CO , sendo observado um aumento da estabilidade dessas espécies em presença de alcalino, principalmente no caso do sódio. Os nitratos são eliminados sob a forma de N_2 , N_2O e NO , e também são estabilizados pelo Na. A quantidade de contaminantes eliminados é sensivelmente maior para a série C400 com relação à série C850, provavelmente como consequência da maior área específica dos sólidos da primeira série. Os perfis de TPR, analisados juntamente com os resultados obtidos por espectrometria de massas, revelam a presença de um pico de liberação de hidrogênio para os sólidos de elevada área específica, provavelmente associado à decomposição de hidretos de cério superficiais, formados durante a TPR. A inexistência deste pico nos perfis da série C850 (baixa área), é uma possível indicação de que estes hidretos são formados principalmente na superfície (ou nas camadas superficiais) do óxido de cério.

Devido à imprecisão nos resultados de TPR, a determinação da fração de cério reduzido no catalisador foi possível através do emprego de uma técnica magnética. Neste caso, a redução se processa em patamares de temperatura e não durante uma programação linear de temperatura como é o caso da TPR. Uma estimativa aproximada da redução dos íons cério durante a TPR pode ser realizada com base em medidas de consumo de oxigênio via TPO, executada após TPR. Apesar dos resultados numéricos diferirem, o que já se esperava, a técnica magnética e os resultados de TPO, indicaram que o sódio dificulta a redução do óxido de cério, enquanto o bário favorece-a. Aparentemente, o sódio estabiliza espécies contaminantes como nitratos e carbonatos, envolvendo os íons cérios superficiais, protegendo-os assim, de uma redução. O bário atuaria como um "agente limpante" da superfície, combinando-se com carbonatos e nitratos presentes, facilitando a redução do CeO_2 .

Alguns dos catalisadores preparados foram testados em diferentes reações químicas. Em alguns casos, as propriedades catalíticas foram muito influenciadas pela presença de alcalinos no óxido de cério. Na oxidação desidrogenante do etano, o sódio promove uma sensível diminuição da atividade mas, por outro lado, aumenta a seletividade para a formação de eteno em detrimento de produtos da oxidação. Neste caso, espécies do tipo peróxidos ou superóxidos, induzidas pela presença de sódio, podem estar envolvidas como sítios de formação de eteno. Essa hipótese é fortalecida pelos resultados de XPS os quais sugerem que a adição de sódio leva ao aparecimento de espécies peróxido na superfície do óxido de cério.

A transformação do etanol em meio inerte permitiu avaliar as propriedades ácido-básicas da superfície dos sólidos, através da distribuição dos produtos de desidratação (centros ácidos) e de desidrogenação (centros básicos) obtidos. O produto predominante foi o eteno, indicando que, nas condições do teste, prevaleceu o caráter ácido da superfície do óxido de cério,

enquanto que o acetaldeído e a acetona foram observados em pequenas quantidades. A adição de alcalinos ao óxido de cério de elevada área específica, principalmente do sódio, levou a um decréscimo da atividade global sem, no entanto, alterar a seletividade da reação. Aparentemente, o efeito proporcionado pelos aditivos nessa reação, foi o de reduzir a atividade do catalisador pelo bloqueio de parte de sua superfície. Os sítios ativos estão provavelmente associados a centros Ce⁺⁴ e O⁻². Para a amostra C850, observa-se, juntamente com um aumento de atividade intrínseca, um aumento da seletividade para a formação de acetaldeído, significando um aumento do caráter básico da superfície. Uma possível explicação seria que a calcinação realizada a 850°C remove grupos OH da superfície e, com isso, diminui a acidez superficial de Bronsted.

Em presença de oxigênio no meio reacional, os catalisadores se mostraram sensivelmente mais ativos que no caso da reação precedente (meio inerte). Por outro lado, o sistema reacional mostrou-se instável (desativação catalítica), talvez justificado pelo baixo teor de oxigênio no meio reacional ou pela formação de depósitos de carbono, provavelmente oriundos de reações de condensação na superfície do catalisador. Os produtos de reação obtidos foram, essencialmente, acetaldeído e dióxido de carbono. A introdução de alcalinos levou a um pequeno decréscimo da atividade global, sem no entanto, interferir significativamente sobre a seletividade. A formação de eteno não foi observada, provavelmente, devido à temperatura de reação relativamente baixa e a ativação do oxigênio sobre a superfície do óxido de cério, levando a reações de oxidação e de desidrogenação.

4- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Laachir, A. - "Etude des Propriétés Redox et Catalytiques de la Cérine - Influence du Rhodium" - Tese de Doutorado - Univ. Claude Bernard - Lyon I, França (1991)
2. "Manual de Caracterização de Catalisadores", Instituto Brasileiro de Petróleo e Comissão de Catálise (1995).
3. Johnson, M.F.L. e Mooi, T., J. Catal., 45, 41 (1976).
4. Perrichon, V.; Laachir, A.; Bergeret, G.; Fréty, R.; Tournayan, L. e Touret, O., J. Chem. Soc. Faraday Trans., 90 (1994).
5. Appel, L.G.; Eon, J.G. e Schmal, M., 7^o Seminário Brasileiro de Catálise, 1, 468 (1993).
6. Pitchon, V., "Influence des Alcalins sur les Propriétés Physicochimiques et Catalytiques du Palladium Supporté sur Silice", Tese de Doutorado, Université Claude Bernard Lyon I, França (1989).
7. Fierro, J.G.L.; Soria, J.; Sanz, J.; e Rojo, J.M., J. Solid State Chem., 154, 66 (1987)
8. Bernal, S.; Botana, F.J.; Garcia, R.; Kang, Z.; Lopez, M.L.; Pan, M.; Ramirez, F. e Rodriguez-Izquierdo, J.M., Catal. Today, 653, 2 (1988).
9. Laachir, A.; Perrichon, E V.; Badri, A.; Lamotte, J.; Catherine, E.; Lavalley, J.C.; El Fallah, J.; Hilaire, L.; le Normand, F.; Quéméré, E.; Sauvion, G.N. e Touret, O., J. Chem. Soc. Faraday Trans.I, 87, 1601 (1991).

10. Barbier Jr., J.; Marsollier, F. e Duprez, D., *Appl. Catal.*, 90, 11-23 (1992).
11. Kung, M.C. e Kung, H.H., *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, 27, 425 (1985).
12. Jin, T.; Zhou, Y.; Mains, G.J. e White, J.M., *J. Phys. Chem.*, 91, 5931 (1987).
13. Davidov, A.A. in: C.H. Rochester (Editor), "Infrared Spectroscopy of Adsorbed Species on the Surface of Transition Oxides", John Wiley, Chichester (1990).
14. Guimarães, P.R.B., "A Interação Metal-suporte em catalisadores de Paládio-Óxido de Lantânio", Tese de Mestrado, Faculdade de Engenharia Química/UNICAMP, Campinas (1991).
15. Li, C.; Sakata, Y.; Arai, T.; Domen, K.; Maruya, K. e Onishi, T., *J. Chem. Soc., Faraday Trans.I*, 85, 6, 1451-1461 (1989).
16. Li, C.; Sakata, Y.; Arai, T.; Domen, K.; Maruya, K. e Onishi, T., *J. Chem. Soc., Faraday Trans.I*, 85, 4, 929-943 (1989).
17. Tong, Y.; Rosynek, M.P. e Lunsford, J.H., *J. Phys. Chem.*, 93, 2896 (1989).
18. Tong, Y.; Rosynek, M.P. e Lunsford, J.H., *J. Catal.*, 126, 291-298 (1990).
19. Kennedy, E.M. e Cant, N.W., *Appl. Catal.*, 87, 171 (1992).
20. Kaminsky, M.P.; Zajac, G.W.; Campuzano, J.C.; Faiz, M.; Beaulaigue, L.; Gofron, K.; Jennings, G.; Yao, J.M. e Saudin, D.K., *J. Catal.* 136, 16-23 (1992).
21. Koel, B.E.; Praline, G.; Lee, H.I.; White, J.M. e Hance, R.L., *J. Electron. Spectrosc. Relat Phenom.*, 21, 31 (1980).
22. Kharas, K.C.C. e Lunsford, J.C., *J. Am. Chem. Soc.*, 111, 2336-2337 (1989).
23. Li, C.; Domen, K.; Maruya, K. e Onishi, T., *J. Am. Chem. Soc.*, 7683, 111 (1989).
24. Le Normand, F.; Barrault, J.; Bréault, R.; Hilaire, L. e Kiennemann, A., *J. Phys.Chem.*, 95, 257-269 (1991).
25. Shyu, J.Z.; Weber, W.H. e Gandhi, H.S., *J. Phys. Chem.*, 92, 4964 (1988).
26. Daniel, D.W., *J. Phys. Chem.*, 92, 3891-3899 (1988).
27. Jin, T.; Zhou, Y.; Mains, G.J. e White, J.M., *J. Phys. Chem.*, 91, 5931-5937 (1987).
28. Bernal, S.; Calvino, J.J.; Cifredo, G.A.; Gatica, J.M.; Pérez Omil, J.A. e Pintado, J.M., *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 89, 18, 3499-3505 (1993).
29. Prin, M., "Effect Stabilisant de Cations sur l'Evolution Texturale d'un Oxyde de Cérium: Etude Experimentale et Modélisation", Tese de Doutorado, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, França (1991).
30. Munuera, G.; Fernandez, A. e Gonzalez-Elipe, A.R., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, vol. 71, Elsevier, Amsterdam, 195 (1991).
31. Passos, F.B.; Schmal, M. e Fréty, R., *Catal. Lett.*, 14, 57 (1992).
32. Arnoldy, P. e Moulijn, J.A., *J. Catal.*, 93, 38 (1985).
33. Bartholomew, C.H. e Farrauto, R.J., *J. Catal.*, 45, 41 (1976).
34. Reuel, C. e Bartholomew, C.H., *J. Catal.*, 85, 78 (1984).
35. Lin, C.; Campbell, K.D.; Wang, J. e Lunsford, J.H., *J. Phys. Chem.*, 90, 534 (1986).

36. Barrault, J.; Allouche, A.; Paul-Boncour, V.; Hilaire, L. e Percheron-Guegan, A., *Appl. Catal.*, 46, 269 (1989).
37. Ito, J.; Wang, C.H.; Lin, C.H. e Lunsford, J.H., *J. Am. Chem. Soc.*, 107, 5062 (1985).
38. Swann, H.M.; Toebes, A.; Seshan, K.; Van Ommen, J.G. e Ross, J.R.H., *Catal. Today*, 13, 629 (1992).
39. Iwamatsu, E.; Moriyama, T.; Takasaki, N. e Aika, K., *J. Catal.*, 113, 25 (1988).
40. Iwamatsu, E.; Moriyama, T.; Takasaki, N. e Aika, K., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1, 19 (1987).
41. Swaan, H.M., "The Oxidative Dehydrogenation of Ethane using Promoted Lithium Doped Magnesium Oxide Catalysts", Tese de Doutorado, Alemanha (1992).
42. Dubois, J.; Bisiaux, M.; Mimoum, H. e Cameron, C.J., *Chem. Lett.*, 967 (1990).
43. Kooh, A.; Mimoum, H. e Cameron, C.J., *Catal. Today*, 4, 333 (1989).
44. Peil, K.P.; Goodwin, J.G. e Marcellin, G., *J. Catal.*, 131, 143 (1991).
45. Cant, N.W.; Luckey, C.A. e Nelson, P.F., *J. Catal.*, 124, 336 (1990).
46. Zaki, M.I.; Hussein, G.A.M.; Mansour, S.A.A. e El-Ammawy, H.A., *J. Mol. Catal.*, 51, 209-220 (1989).
47. Zaki, M.I.; Hussein, G.A.M.; El-Ammawy, H.A.; Mansour, S.A.A.; Polz, J. e Knözinger, H., *J. Mol. Catal.*, 57, 367-378 (1990).
48. Zaki, M.I. e Sheppard, I., *J. Catal.*, 80, 114-122 (1983).
49. Ciola, R., "Fundamentos da Catálise", Editora Moderna, 1ª edição, São Paulo (1981).
50. Nakajima, T.; Tanabe, K.; Yamaguchi, T.; Matsuzaki, I. e Mishima, S.; *Appl. Catal.*, 52, 237-248 (1989).
51. Morterra, C., *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 73, 1544 (1973).
52. Maciel Filho, R.; Moura, J.C. e Rodrigues, A., *Anais do 7º Seminário Brasileiro de Catálise*, vol.1, 491-501 (1991).
53. Oviedo, A.; Rozo T.G. e Vargas, F.A., *Anais do 12º Simpósio Ibero-americano de Catálise - Rio de Janeiro - Brasil*, 2, 21-30 (1991).

Capítulo 4:

*Caracterização e Avaliação Catalítica dos Sólidos
à base de Paládio Suportado em Óxido de Cério*

1. Caracterização dos Catalisadores de Paládio Suportados em CeO₂

Os catalisadores automotivos são constituídos, em sua grande maioria, por metais nobres depositados em um suporte inerte recoberto por alumina e aditivado com óxido de cério e outros dopantes. O paládio é um metal largamente utilizado, tanto por seu desempenho quanto pelo seu preço atrativo, quando comparado a outras fases metálicas. No Brasil, este metal também é empregado, juntamente com outros elementos, nos catalisadores automotivos destinados aos carros movidos a álcool carburante. Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados do estudo sobre as propriedades físico-químicas e catalíticas do paládio suportado sobre os óxidos de cério C400 ou C850. São avaliados os efeitos da presença de um alcalino (sódio) neste sistema, analisando-se também a influência da ordem de introdução do mesmo (antes ou depois da impregnação do metal). Os catalisadores foram caracterizados por TPR, DRX e infravermelho, e seus desempenhos catalíticos avaliados na reação de oxidação total do metano, na transformação e na oxidação do etanol.

1.1- Medidas Texturais e Análise Química

A Tabela-4.1 apresenta os resultados de caracterização química e textural para os catalisadores de paládio suportado em óxidos de cério das séries C400 ou C850, originando as respectivas séries Pd-C400 e Pd-C850. Na nomenclatura, a ordem de disposição do Na e do Pd está diretamente associada à sua ordem de impregnação. Assim, no sólido C400-Pd-Na, o Pd foi introduzido antes do sódio, e o inverso se deu em C400-Na-Pd.

Tabela-4.1: Área Específica e composição química dos catalisadores à base de paládio suportados em óxido de cério

Série	Catalisador ^a	SBET ^c (m ² /g)	Na		Pd	
			(%p)	(mmol/g)	(%p)	(mmol/g)
Pd-C400	C400-Pd	108	-	-	2,01	0,19
	C400-Pd-Na	59	1,22	0,53	1,87	0,18
	C400-Na-Pd ^b	63	0,75	0,33	2,02	0,19
Pd-C850	C850-Pd	5,9	-	-	1,80	0,17
	C850-Pd-Na	2,9	1,27	0,55	1,80	0,17
	C850-Na-Pd ^b	-	0,91	0,40	1,79	0,17

a - sólidos calcinados a 450°C, após impregnação com nitrato de Pd e/ou Na

b - sólido de base: C400-Na ou C850-Na, calcinados à 450°C e 850°C, respectivamente.

c - área específica (após pré-tratamento à 200°C durante 3h sob vácuo)

A introdução de paládio no óxido de cério não causou modificações importantes na área específica dos sistemas C400 (115 m²/g) e C850 (5 m²/g). Por outro lado, a adição de sódio mais uma vez levou a diminuições significativas na área, independentemente do alcalino ser introduzido antes ou depois do paládio. Nos catalisadores onde o paládio foi introduzido após o sódio, observou-se um decréscimo do teor de alcalino, provavelmente causado por perdas ocorridas durante a etapa de impregnação do metal.

1.2- Difração de Raios X

A introdução de paládio aos óxidos de cério C400 e C850 (sólidos C400-Pd e C850-Pd), não ocasionou o aparecimento de novas fases cristalinas. Seus difratogramas praticamente coincidem com os difratogramas dos respectivos suportes originais (Figura-3.1). Para as amostras contendo sódio, observaram-se modificações significativas. Para os sistemas C400-Na e C850-Na, que apresentaram apenas as bandas típicas de CeO₂, a introdução de Pd levou ao aparecimento de novas fases cristalinas e uma aparente diminuição da cristalinidade do suporte. Um comportamento semelhante foi observado quando o sódio foi adicionado após o Pd (amostras C400-Pd-Na e C850-Pd-Na). Na Figura-4.1 apresentam-se os difratogramas das amostras C400-Na-Pd, C400-Pd-Na e C850-Pd-Na.

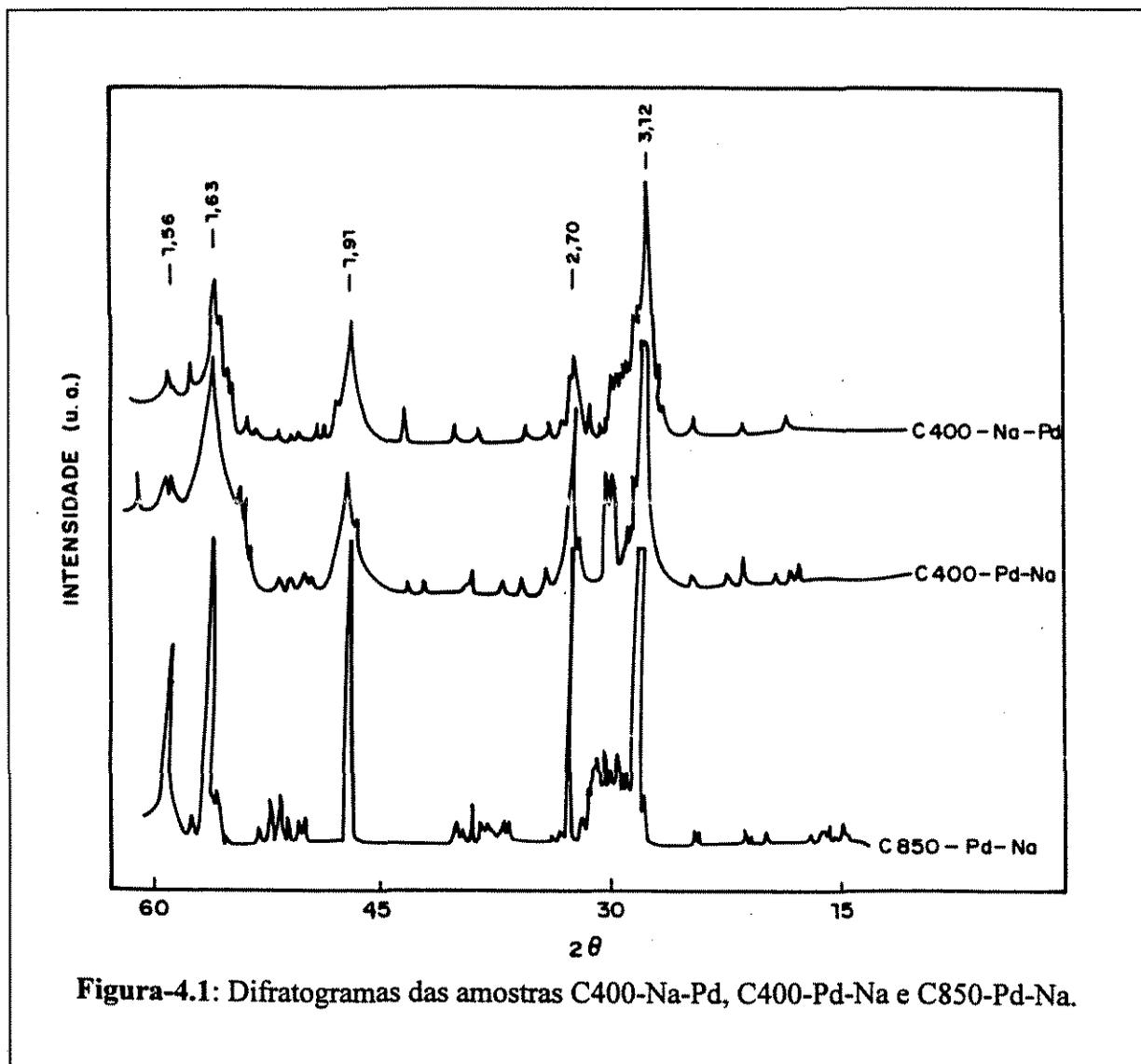


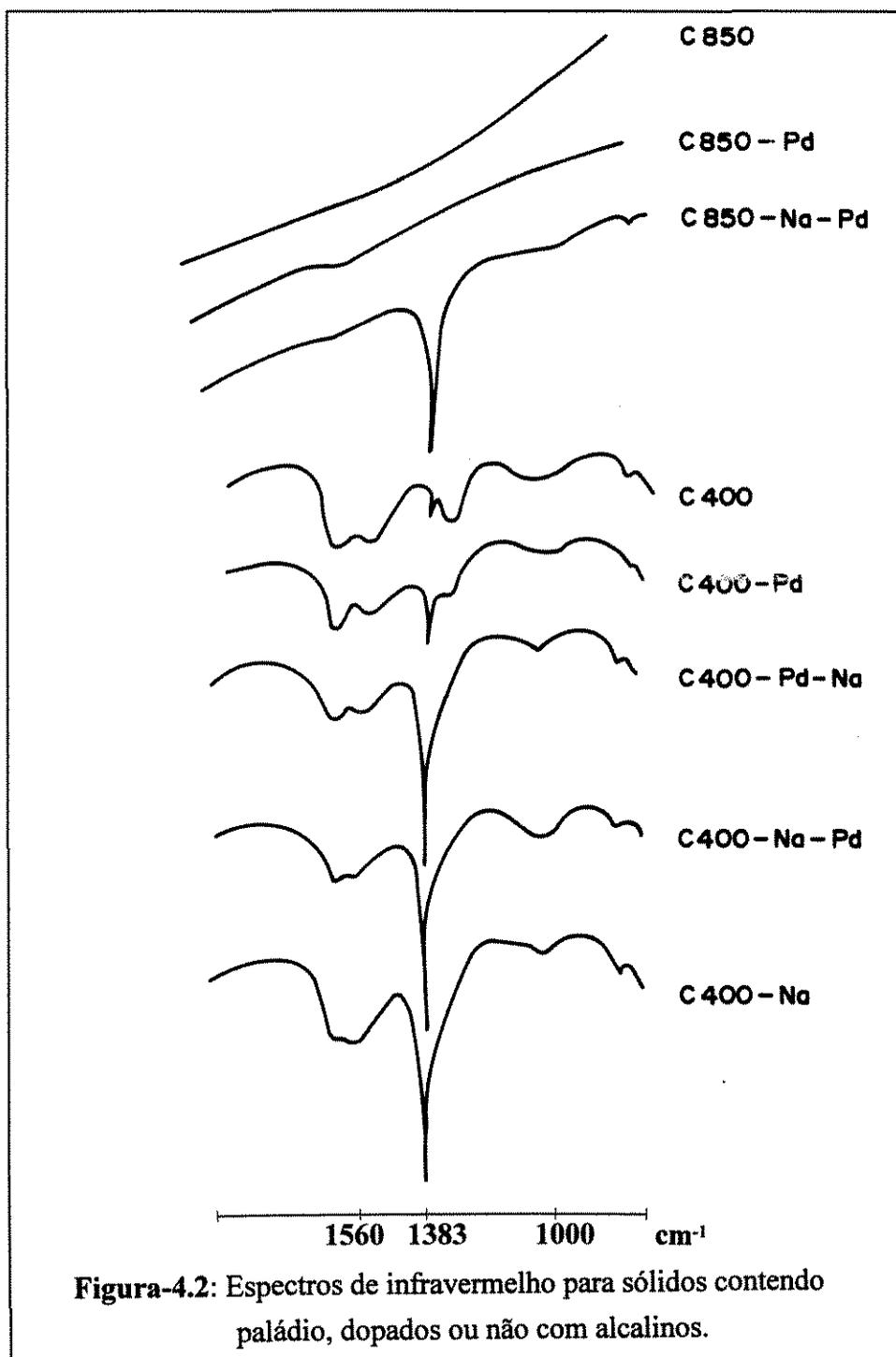
Figura-4.1: Difratogramas das amostras C400-Na-Pd, C400-Pd-Na e C850-Pd-Na.

Nota-se uma intensa perturbação nos difratogramas dessas três amostras, indicando a presença de novas fases, mas nenhuma identificável, apesar de uma exaustiva busca no JCPDS-ICDD (1994). Estes difratogramas sugerem a existência de compostos do tipo carbonatos

envolvendo o sódio, o paládio e o próprio cério, tanto individualmente como em combinações mútuas. Também existem indicações da presença de compostos com o íon Ce³⁺ nestas amostras, porém, nada se pode dizer de conclusivo a esse respeito. Não se detectou PdO em nenhuma das amostras analisadas.

1.3- Espectroscopia de Infravermelho

A Figura-4.2 apresenta os espectros de IV (pastilhas em KBr) das séries Pd-C400 e Pd-C850, bem como alguns espectros da série sem paládio, para comparação.



Os espectros mostram que o sólido C850-Pd não apresenta nitratos (banda em 1384 cm⁻¹) após calcinação a 450 °C. Para a amostra C400-Pd, a introdução do metal resultou em um aumento dessa banda, mostrando que a calcinação não foi suficiente para remover os íons NO₃⁻. Os outros sólidos da série C400 com Pd, C400-Pd-Na e C400-Na-Pd, apresentaram espectros muito semelhantes, inclusive bem próximos ao da amostra C400-Na (Figura-4.2). Por outro lado, uma grande diferença é observada quando compara-se C850-Na com C850-Na-Pd. Apesar da introdução de Pd em C850, seguida de calcinação, eliminar os nitratos introduzidos, o espectro referente a C850-Na-Pd apresenta uma banda significativa em 1384 cm⁻¹. Esses resultados parecem confirmar que a estabilidade dos nitratos está associada ao alcalino e as suas possíveis interações com o óxido de cério. As demais bandas presentes nos referidos espectros indicam a presença de quantidades significativas de carbonatos (bandas entre 800 e 1100 cm⁻¹ e entre 1350 e 1650 cm⁻¹), principalmente no caso dos catalisadores suportados em C400.

O espectro do sólido C850-Na-Pd após TPR foi semelhante ao obtido para C850 (Figura-4.2), ou seja, praticamente não se observam bandas de carbonato ou nitrato, indicando que a eliminação desses contaminantes ocorreu durante a análise de TPR.

1.4- Resultados de TPR em Equipamento Tradicional

Os perfis de TPR das séries Pd-C400 e Pd-C850, realizados em equipamento tradicional após um pré-tratamento a 400°C sob argônio, são bastante complexos. A Figura-4.3 apresenta os perfis referentes às amostras C400-Pd, C400-Na-Pd e C400-Pd-Na. A interpretação desses resultados teve por base os trabalhos de: Pitchon [1], onde é analisada a influência de metais alcalinos sobre as propriedades físico-químicas e catalíticas de paládio suportado em sílica; de Guimarães [2], cujo estudo tratou da interação metal-suporte em catalisadores Pd/La₂O₃; de Barbier et al. [3], que estudaram a redução de nitratos em catalisadores de CeO₂ e CeO₂-Rh; e de Monteiro [4], que analisou a influência do método de preparo e do teor de CeO₂ em catalisadores de Pd/CeO₂/Al₂O₃.

No caso da amostra C400-Pd, logo após o contato do catalisador com a mistura redutora (à temperatura ambiente), observa-se de imediato um consumo de hidrogênio, provavelmente relacionado à redução de paládio iônico que não interage com o suporte (Figura-4.3.a). Esse comportamento também foi observado por Pitchon [1], que verificou um novo consumo de H₂ apenas durante o aquecimento da amostra, onde os íons Pd²⁺ restantes, em interação com o suporte, seriam então reduzidos. No presente estudo, logo após o primeiro pico, observou-se a continuação da redução, mesmo à temperatura ambiente, porém de uma maneira mais suave, passando-se por um máximo até se atingir novamente a linha de base. Tendo-se em conta que os metais nobres favorecem a redução do cério [4-8], esse segundo consumo de hidrogênio pode ser atribuído à redução da superfície do CeO₂ e do PdO, com alguma interação com o suporte.

Na maioria das análises, após o retorno à linha de base, quando não mais se observava qualquer consumo de H₂ à temperatura ambiente, acionava-se a programação de temperatura. Neste ponto, logo de início, verificou-se um pico negativo, relacionado à decomposição de hidretos de paládio, imediatamente seguido por um pico positivo, associado à redução dos íons Pd²⁺ restantes (Pd²⁺ tipo *clusters*). Não se pode excluir a possibilidade de que íons Ce⁴⁺

da superfície e/ou nitratos residuais, estejam sendo também reduzidos nesta região. Esse pico positivo, segundo analogia com o trabalho de Guimarães [2], poderia, também, ser atribuído a interferências provocadas por óxidos mistos de Pd e Ce. Os resultados de DRX, apesar de indicarem a presença de diversas fases, não permitem qualquer confirmação nesse sentido. Na seqüência, observou-se a formação de um pico negativo duplo, que pode estar relacionado à liberação de hidrogênio, como a que ocorre em óxidos de cério de alta área específica (pico entre 550 e 600°C), majorada pela presença do paládio. Guimarães [2] obteve picos negativos semelhantes durante a TPR de catalisadores Pd/La₂O₃ (Figura 4.4), inclusive com os seus mínimos coincidindo com os dos picos negativos observados com a série Pd-C400. Segundo Chang [in 2], esses picos podem ser atribuídos à ocorrência simultânea de redução, absorção, quimissorção e liberação de H₂. Como, neste estudo, a TPR foi realizada somente até 700°C, não observou-se novo consumo de H₂ relativo à redução do interior do CeO₂.

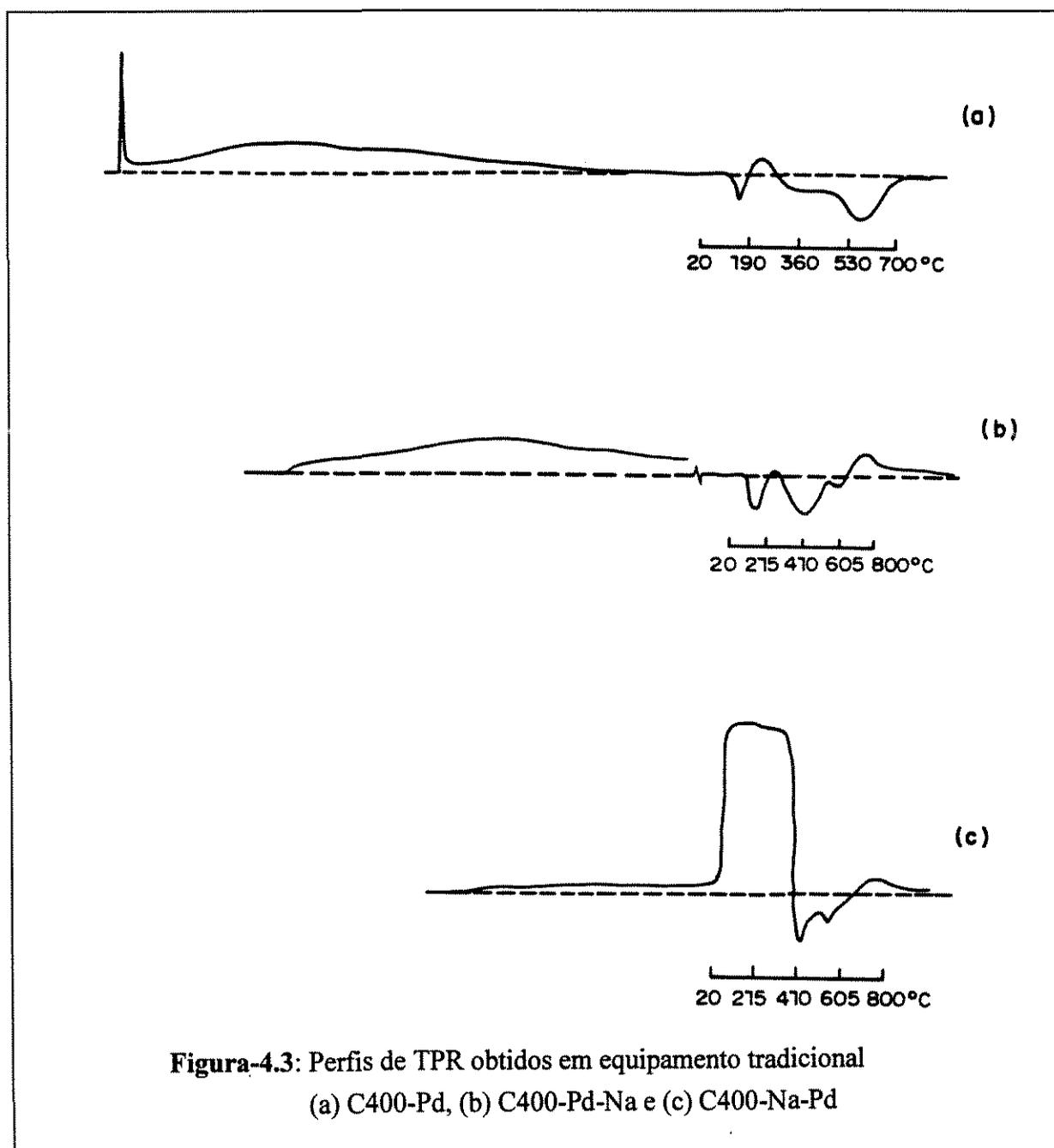
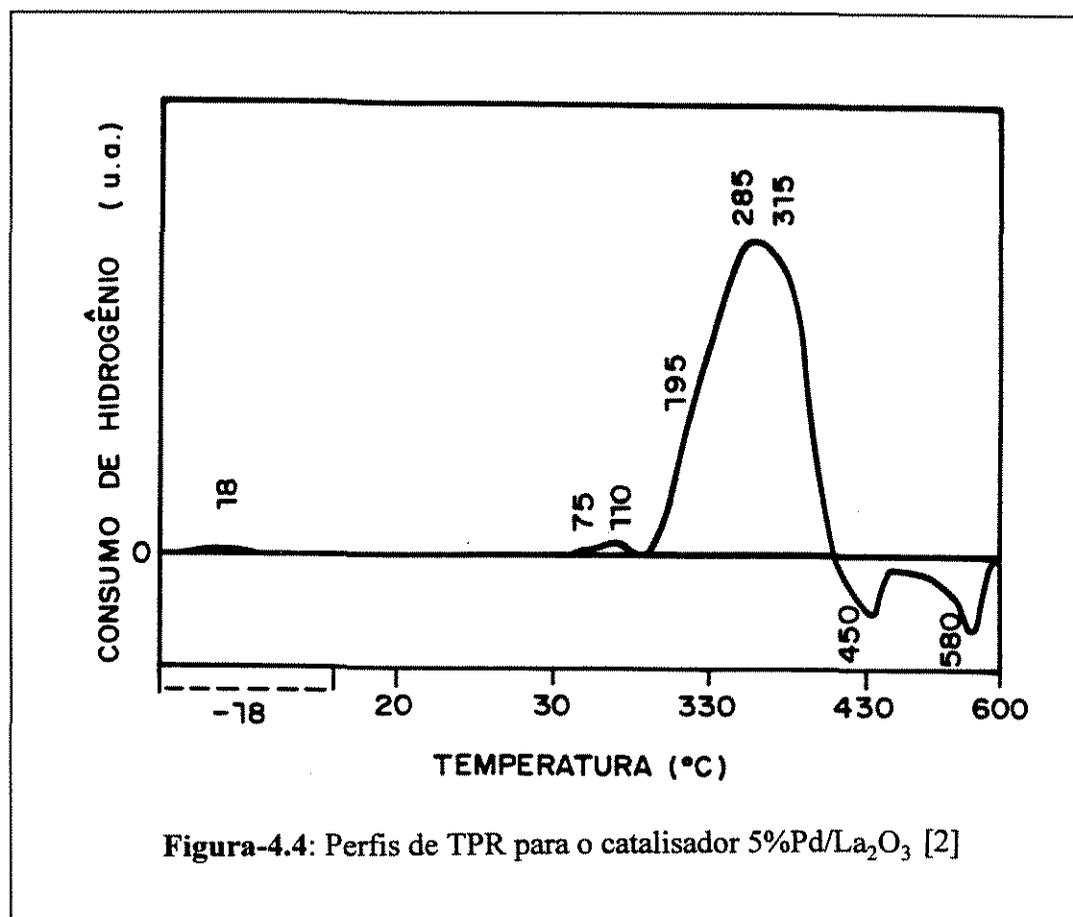


Figura-4.3: Perfis de TPR obtidos em equipamento tradicional
(a) C400-Pd, (b) C400-Pd-Na e (c) C400-Na-Pd



Para o sólido C400-Pd-Na (Figura-4.3b), a exposição à mistura redutora à temperatura ambiente não ocasionou o pico característico da redução do PdO livre, bem visível no perfil da amostra C400-Pd, ou seja, a adição de nitrato de sódio deve ter promovido algum tipo de interação com o paládio, e talvez com o suporte, diminuindo a redutibilidade do paládio. Segundo Barbier et al. [3], esse retardo na redução poderia estar relacionado à maior quantidade de íons nitrato no sistema. Outra possibilidade seria o sódio promover uma maior interação das espécies presentes. Na sequência, verificou-se um consumo de H₂ à temperatura ambiente, provavelmente relacionado à redução concomitante do paládio mais fracamente ligado e dos íons cério superficiais. Essa redução, finalizou-se sem qualquer outra perturbação e, após o alcance da linha de base, acionou-se a programação de temperatura. Inicialmente o perfil foi alterado por um pico negativo, associado à decomposição de hidretos. Não se observou um consumo importante de H₂ associado à redução do PdO (tipo *clusters*) e/ou de outros elementos, o qual pode ter sido mascarado pela saída dos picos negativos em sua vizinhança. A continuidade da rampa é marcada pelo pico negativo conjugado e posterior redução do interior do CeO₂, parte do qual provavelmente já reduzido à temperatura ambiente.

A amostra C400-Na-Pd, (Figura 4.3c) apresentou um processo de redução que se inicia, como no caso anterior, sem a presença de um pico correspondente à redução de PdO livre à

temperatura ambiente. Neste caso, entretanto, a interação com o paládio aparentemente mostrou ser mais forte pois a quantidade reduzida por unidade de tempo é nitidamente menor. Da mesma forma que no caso anterior, esse retardo poderia ser devido a influência dos nitratos nessa amostra [3] e a uma maior interação entre os outros constituinte, Pd, CeO₂ e/ou Na. Essa redução bem lenta foi interrompida pelo início do aquecimento. Houve, então, uma alteração brusca no perfil de redução, observando-se um enorme consumo de H₂, que pode estar associado ao final da redução do CeO₂ superficial e à redução de um PdO mais estável. Além disso, segundo Pitchon [1], picos dessa natureza incluem também a redução de espécies nitrato. Continuando, tem-se o pico negativo composto, como observado para C400-Pd, e a redução do interior do CeO₂.

Quanto ao pico de consumo de H₂ a temperatura elevada, associado à redução do CeO₂ no interior das partículas, sua intensidade varia de uma amostra para a outra, mas para os sólidos da série Pd-C400 é sempre inferior ao obtido para a amostra C400 original. Isto pode indicar que a presença de Pd pode favorecer a redução dessas espécies a temperaturas mais baixas.

Os resultados de TPR de sólidos da série Pd-C850 são apresentados na Figura-4.5. A curva (a) dessa figura traz o perfil da amostra C850-Pd. Observou-se um comportamento diferente do verificado para C400-Pd (Figura-4.3-a), mais simplificado pelo fato da área específica do C850 ser bem menor que a do C400 e por quase não apresentar contaminantes, conforme indicam os resultados de IV (Figura-4.2). Assim, ao se expor a amostra à mistura redutora à temperatura ambiente, observou-se um pico atribuído à redução de PdO livre, cuja intensidade é bem superior à observada para o sólido C400-Pd e que deve englobar a redução da superfície do óxido de cério. Ao se iniciar o aquecimento, houve a decomposição do hidreto de paládio formado e, numa temperatura mais elevada, iniciou-se a redução do interior do CeO₂. Nesse caso, não se observou a liberação de hidrogênio (pico negativo) com o aumento da temperatura, típica nas amostras de alta área específica. Como o teor de paládio das séries Pd-C400 e Pd-C850 são semelhantes, os resultados levam a crer que os picos negativos observados na série Pd-C400 a alta temperatura durante a TPR, não são ocasionados por adsorção de H₂ no Pd (a menos de um possível efeito catalítico do Pd, auxiliando a formação de espécies hidreto (Ce-H)³⁺), mas são provavelmente originados pela textura microporosa do CeO₂, fortalecendo a hipótese de que a estocagem de H₂ é um fenômeno principalmente de superfície.

Para a amostra C850-Pd-Na (Figura-4.5.b), após a introdução da mistura redutora, nenhum consumo de hidrogênio associado à redução de PdO livre foi observado, e a redução somente se iniciou com o aumento de temperatura. Observou-se um grande pico de consumo de H₂ que pode ser atribuído à redução do PdO, de íons nitrato e de íons cério superficiais. A cerca de 620°C, ocorre uma diminuição brusca do consumo de hidrogênio sem, no entanto, apresentar um pico de liberação de H₂, como observado em amostras da série C400. Em seguida, observa-se um novo pico de redução, possivelmente de íons cério do interior. O perfil finaliza-se com um pico de menor intensidade, associado à continuidade da redução do interior das partículas do CeO₂.

O perfil da amostra C850-Na-Pd (Figura-4.5.c) foi semelhante ao obtido para a amostra C850-Pd-Na, não se observando qualquer consumo de hidrogênio à temperatura ambiente. Com o

acionamento da programação de temperatura, notou-se, porém, um consumo de H₂ pouco inferior ao observado para C850-Pd-Na, provavelmente devido a uma menor quantidade de nitratos nessa amostra. Os demais picos foram semelhantes aos encontrados para a amostra C850-Pd-Na.

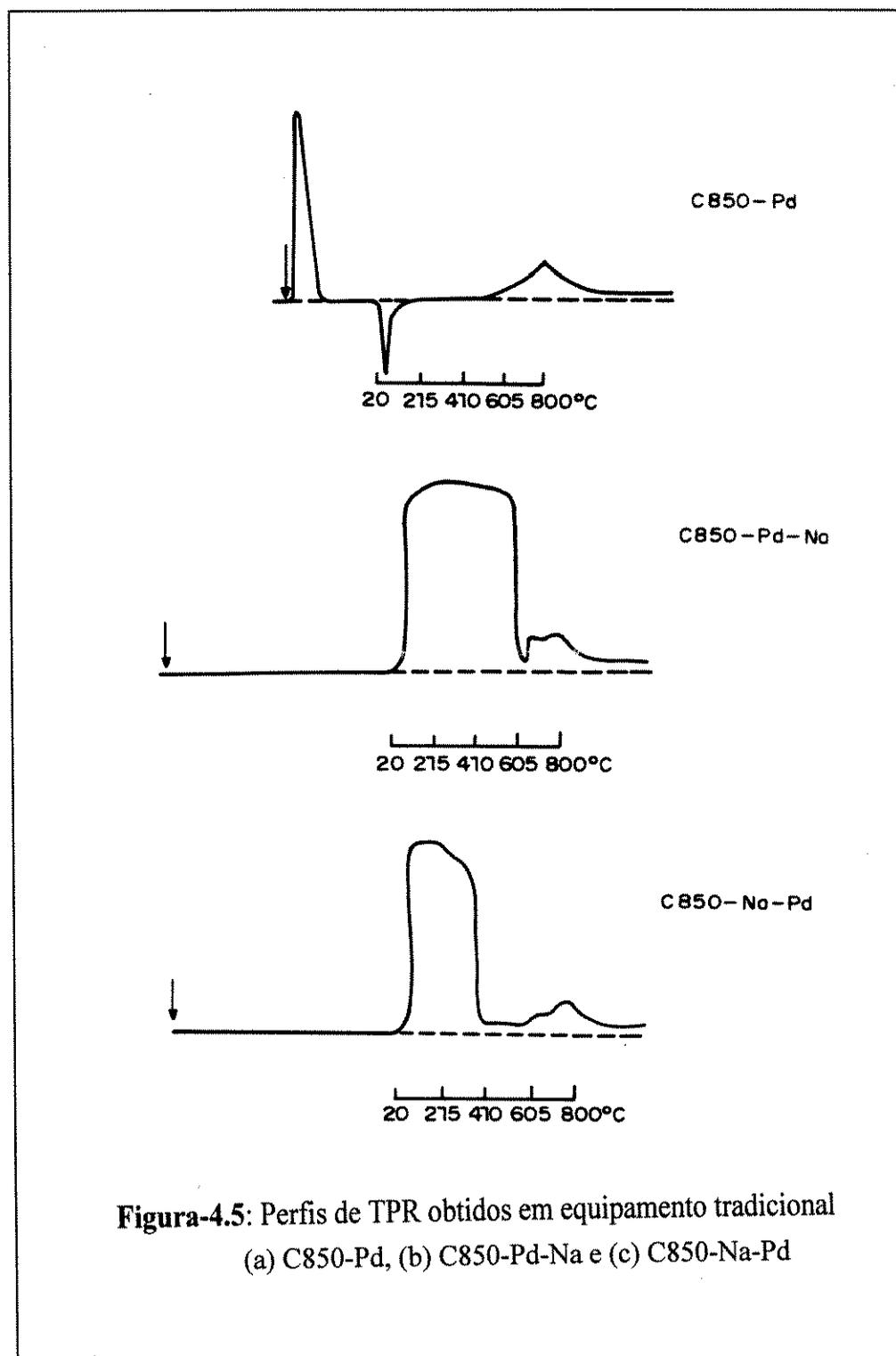


Figura-4.5: Perfis de TPR obtidos em equipamento tradicional
(a) C850-Pd, (b) C850-Pd-Na e (c) C850-Na-Pd

O consumo de H₂ durante as etapas de redução dos catalisadores das séries Pd-C400 e Pd-C850 foi calculado admitindo-se que os picos negativos sejam devidos à liberação de H₂ (Tabela-4.2). Como observado para os catalisadores sem paládio, também neste caso, a presença de nitratos e carbonatos residuais deve interferir nos resultados, não sendo possível quantificar o consumo de H₂ utilizado para redução do paládio e do cério, unicamente. Para efeito de comparação, o consumo teórico de H₂ estimado para a redução de 2% de paládio é de 191 μmol H₂/g cat.

Tabela-4.2: Consumo e liberação de H₂ durante a TPR para os catalisadores das séries Pd-C400 e Pd-C850

Amostra	Temp. amb.	Programação de Temperatura		Total ^a
	Consumo ^a	consumo ^a	liberação ^a	
C400-Pd	1036	32	(27+258)	783
C400-Pd-Na	1968	134	(85+198)	1819
C400-Na-Pd	183	1310	(0+164)	1329
C850-Pd	274	331	(43+0)	563
C850-Pd-Na	-	1923	-	1923
C850-Na-Pd	-	1258	-	1258

a - μmol H₂/g cat

A introdução de sódio na amostra C400-Pd quase duplicou o consumo de H₂ a temperatura ambiente. Para C400-Na-Pd, a adição de sódio antes do paládio diminuiu o consumo de H₂ a temperatura ambiente. Apenas com o aumento de temperatura é que se verificou um consumo de hidrogênio significativo. Essa importante alteração no comportamento redox do CeO₂ é, unicamente, devida à inversão da ordem de impregnação de Na e Pd. Portanto, deve estar associada à quebra ou formação de interações que modificam a redução do sistema. Além disso, as espécies nitrato e carbonatos provavelmente devem estar contribuindo com esse grande consumo de H₂, uma vez que estão nitidamente presentes nos espectros de IV das respectivas amostras.

Quanto à liberação de H₂, observa-se que a introdução de sódio em C400-Pd modificou principalmente o pico negativo relativo à decomposição de hidretos de paládio adsorvidos. Já, a adição de Pd em C400-Na modificou completamente o sistema. Não se observa mais a liberação de hidretos de Pd, restando unicamente o pico negativo duplo, em dimensões bem menores. Segundo Pitchon [1], a adição de alcalinos não altera a formação de hidretos de Pd. As diferenças observadas podem ser devidas à utilização de parte desse hidreto na redução de nitratos ou de outras espécies, que se reduzem a baixas temperaturas. Outrossim, o pico negativo duplo, além de apresentar um decréscimo com a adição de Na, principalmente quando este é adicionado ao sistema à frente do Pd, apresenta seu primeiro pico majorado em relação ao segundo. Talvez, essa estocagem não se deva apenas ao Pd e ao CeO₂ individualmente, mas a uma combinação Pd-CeO₂. Quando o sódio envolve o óxido de cério, como na amostra C400-Na-Pd, essa interação é minimizada, não ocorrendo o fenômeno de estocagem na mesma proporção.

No caso das amostras C850 com Pd e Na, não houveram modificações significativas nos perfis de TPR com a ordem de impregnação de sódio. Elas apresentam um comportamento mais próximo do obtido com C400-Na-Pd, onde a área específica e a quantidade de íons cério superficiais é menor. Para as amostras da série C850, a introdução de Na eliminou por completo a redução à temperatura ambiente. Na amostra com sódio depositado sobre paládio, que também é a amostra com maior teor de Na (C850-Pd-Na), o consumo de H₂ foi bem maior, provavelmente, pela redução dos nitratos correspondentes.

1.5- TPR em Equipamento Tradicional acoplado a um Espectrômetro de Massa (TPR-EM)

Nos experimentos de TPR-EM das séries Pd-C400 e Pd-C850, a massa de catalisador no reator assim como a escala de intensidade do sinal, para uma mesma razão m/e, foram mantidas constantes de forma que os perfis apresentados a seguir podem ser diretamente comparados entre si. A análise dos resultados de espectrometria de massa durante a etapa à temperatura ambiente da TPR, indicam um processo redução com liberação de H₂O (redução de CeO₂ ou de PdO), não se observando a saída de compostos nitrogenados associados à redução ou liberação de nitratos.

Na Figura-4.6 comparam-se os perfis correspondentes à razão m/e=2 para a série Pd-C400, observando-se uma nítida coerência com os perfis de TPR, obtidos em equipamento tradicional (Figura-4.3). Isto sugere que a TPR tradicional apresenta uma evolução do consumo/liberação de H₂ com poucas perturbações devidas à liberação de contaminantes.

A Figura-4.7 apresenta os perfis obtidos para os sólidos da série Pd-C400 pelo acompanhamento das razões m/e = 44, 12, 30 e 14, respectivamente associadas à CO₂ ou N₂O, C, CO e compostos nitrogenados, obtidos, simultaneamente, ao perfil da razão m/e=2 (Figura-4.6). Esses perfis podem ser comparados entre os vários sólidos das séries Pd-C400 e Pd-C850, porém a escala de intensidade é inferior à das correspondentes séries C400 e C850 (sem paládio). Optou-se por esse recurso para garantir a clareza dos resultados. Portanto, a adição de paládio ao óxido de cério promoveu uma eliminação parcial de contaminantes.

Analisando-se inicialmente os perfis para a razão m/e=44 observa-se, para a amostra C400-Pd, a presença de um pico bem definido com máximo entre 650 e 700°C. No caso de C400-Pd-Na, o perfil apresenta um pico por volta de 500°C e outro pico ao redor de 700°C, cujo sinal continua intenso mesmo após o início do patamar de temperatura a 800°C. Para C400-Na-Pd, observa-se uma diminuição de intensidade do pico a 500°C e um deslocamento do segundo pico para temperaturas mais elevadas, alcançando seu máximo durante o patamar de temperatura. Esse comportamento mais uma vez indica que a presença de sódio estabiliza os carbonatos superficiais, sendo este efeito mais pronunciado quando o sódio é adicionado sobre o CeO₂, antes do paládio.

A semelhança entre os perfis para m/e=44 e m/e=12 reforça a hipótese de que o primeiro está principalmente associado à formação de CO₂ durante a TPR. No entanto, existem pequenas diferenças entre eles. Houve a formação de um novo pico em C400-Pd-Na, entre 700 e 750°C, (provavelmente, devido ao CO) e o desaparecimento do ombro observado em C400-Na-Pd. A análise dos perfis para m/e=28 indica, principalmente, uma liberação de CO a temperaturas elevadas (acima de 550°C), para as três amostras estudadas, o que está de acordo com os resultados obtidos por Barbier et al. [3] para o sistema CeO₂-Rh.

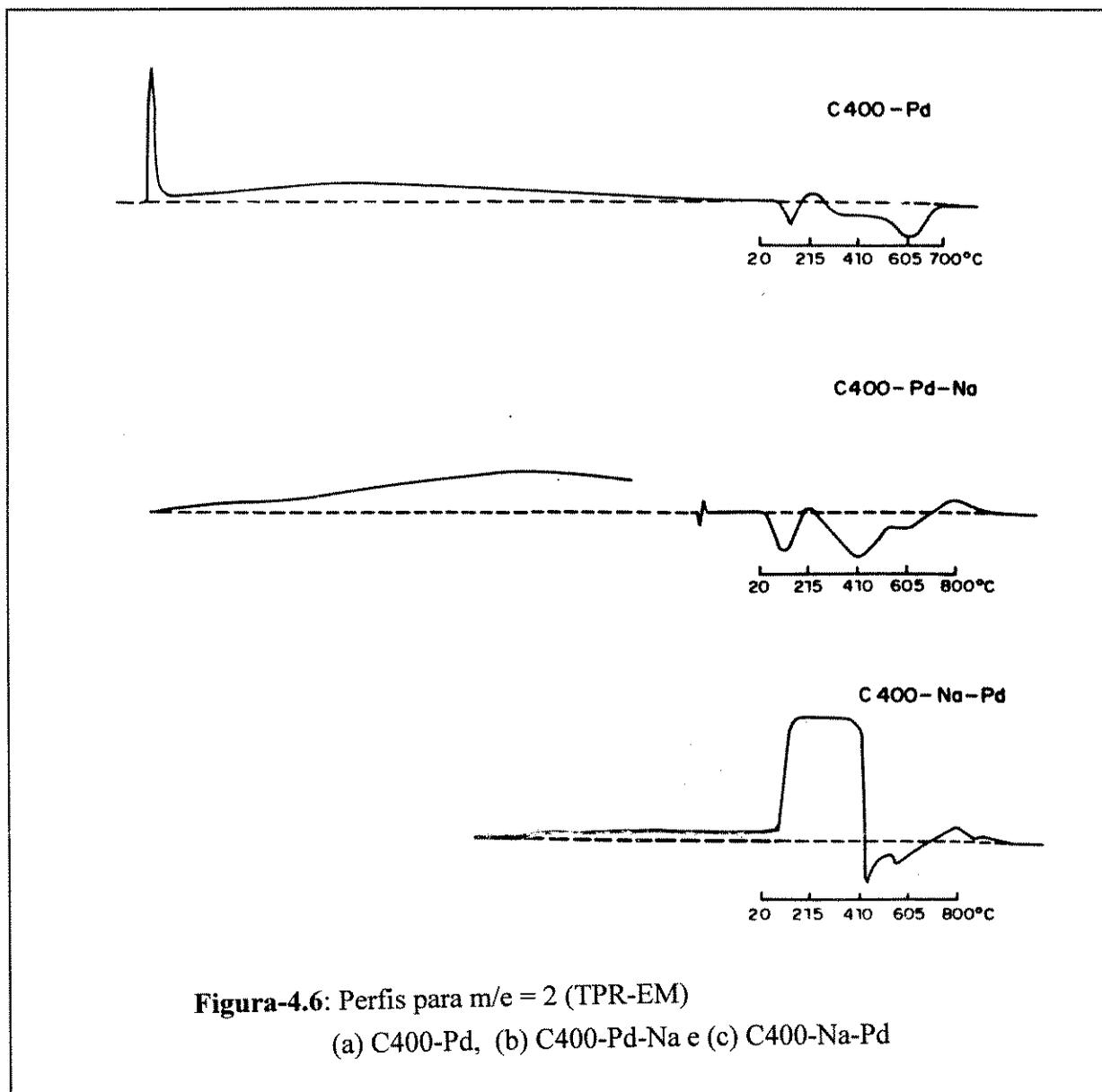


Figura-4.6: Perfis para $m/e = 2$ (TPR-EM)

(a) C400-Pd, (b) C400-Pd-Na e (c) C400-Na-Pd

As amostras C400-Pd e C400-Pd-Na quase não apresentaram contribuições para $m/e=14$, somente observando, em C400-Pd, uma pequena liberação a alta temperatura. Por outro lado, foram observadas importantes perturbações a baixas temperaturas para C400-Na-Pd. Um perfil semelhante para esta amostra foi observado para $m/e=28$ (CO e/ou N₂), mas não para $m/e=30$ (NO), $m/e=12$ (C) e $m/e=44$ (CO₂ e/ou N₂O). Isto leva a crer que estes picos correspondem à formação de N₂ durante a redução da amostra. O pico em $m/e=30$ observado para C400-Pd é atribuído à liberação de nitratos, porém, não se observa um pico correspondente para a razão $m/e=14$, o que pode ser devido à pequena contribuição deste íon no espectro de fragmentação do NO. A escala dos perfis em $m/e=30$ foi ampliada para visualizar e confirmar uma possível liberação de NO para C400-Na-Pd e C400-Pd-Na.

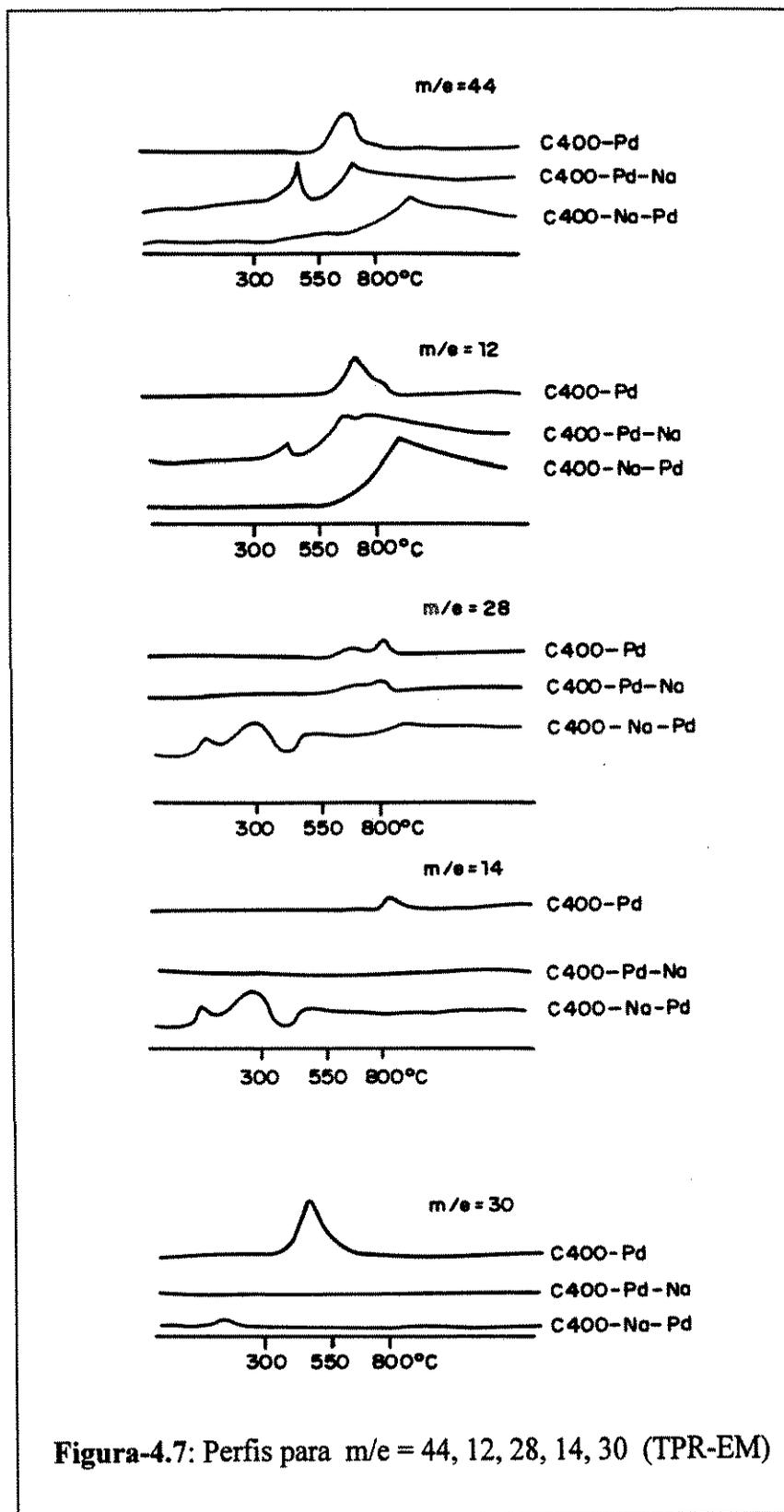


Figura-4.7: Perfis para m/e = 44, 12, 28, 14, 30 (TPR-EM)

No caso da série Pd-C850, os perfis para $m/e=2$ (Figura-4.8) são também muito semelhantes aos perfis obtidos por TPR tradicional (Figura-4.5). Também neste caso não foram observados picos negativos associados à decomposição de hidretos.

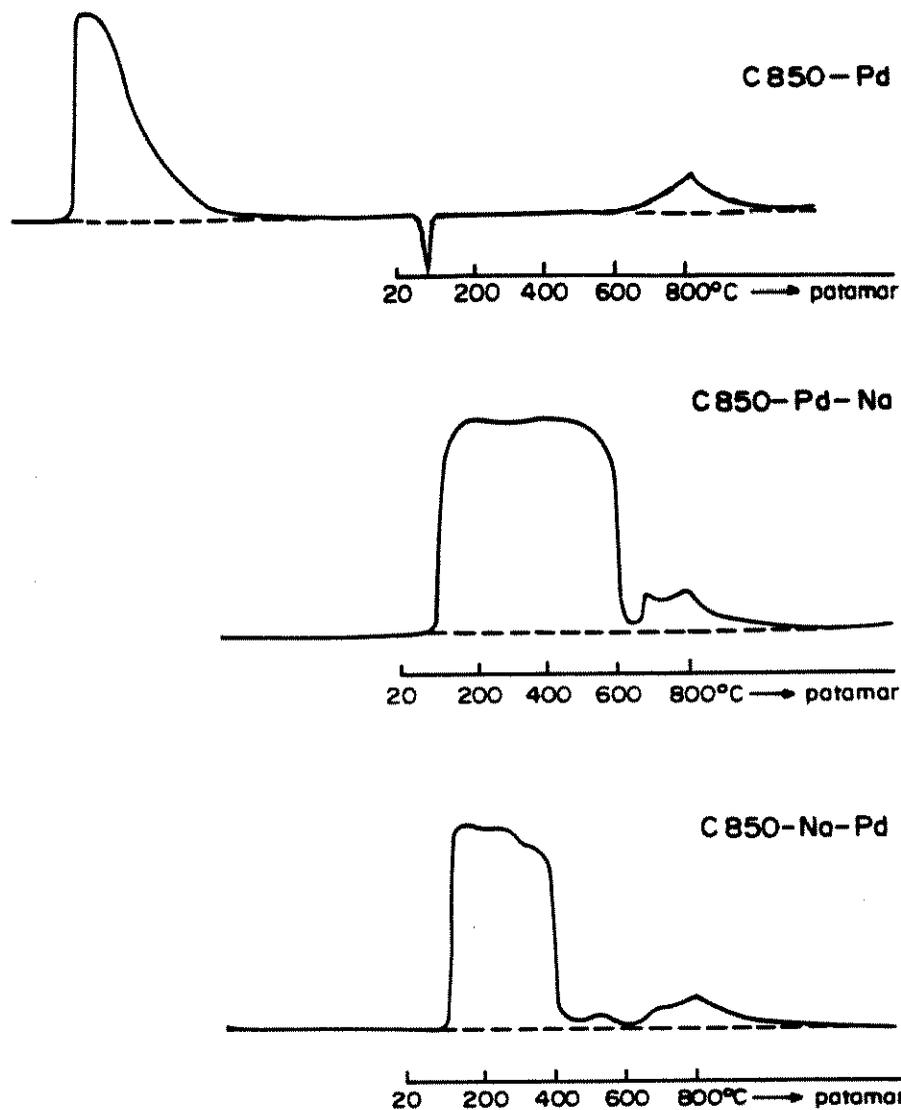


Figura-4.8: Perfis para $m/e = 2$ (TPR-EM)

C850-Pd, (b) C850-Pd-Na e (c) C850-Na-Pd

Analisando-se as outras razões m/e para a série Pd-C400 (Figura-4.9) nota-se, novamente, a liberação de CO₂ ($m/e=44$), principalmente a altas temperaturas. Esta liberação é mais pronunciada para a amostra C850-Na-Pd, como também sugerem os perfis para $m/e=12$.

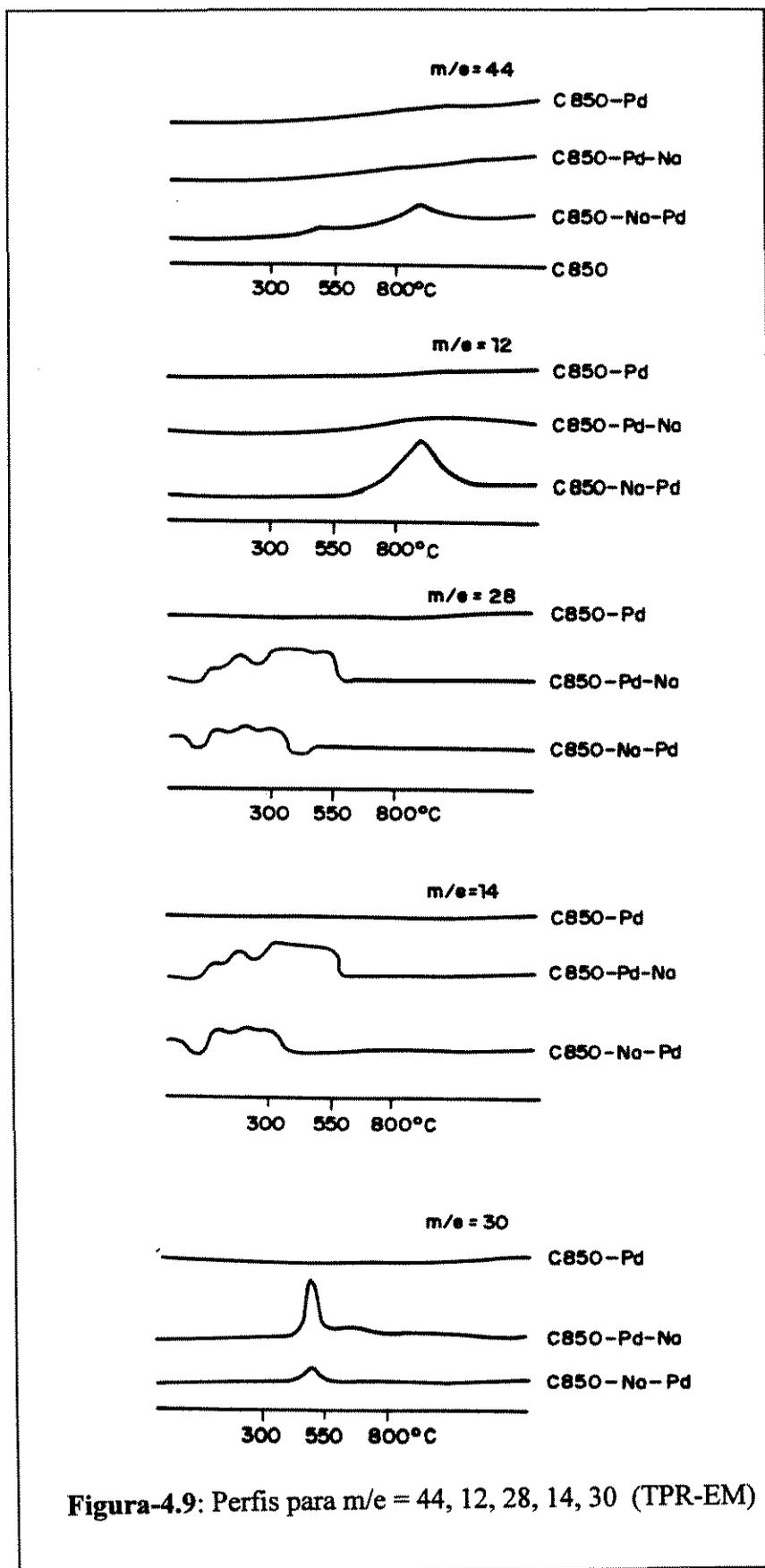


Figura-4.9: Perfis para m/e = 44, 12, 28, 14, 30 (TPR-EM)

Como verificado para o sólido C400-Na-Pd, as amostras C850-Na-Pd e C850-Pd-Na apresentam formação de N₂ para baixas temperaturas de redução, como se constata a partir dos perfis com m/e=28 e m/e=14. Os picos em m/e=30, pouco significativos, como no caso da série Pd-C400, indicam a liberação de NO ou de N₂O.

Em suma, como no caso das séries C400 e C850, o estudo da redução por TPR para Pd-C400 e Pd-C850 é dificultado pela presença dos contaminantes nitrato e carbonato, apesar do metal ter promovido uma eliminação parcial dessas espécies durante a calcinação ou no pré-tratamento sob argônio. Entretanto, de acordo com os resultados de espectrometria de massas, estes contaminantes ainda estão presentes nos catalisadores e acabam interferindo consideravelmente na TPR. De forma geral, a introdução de paládio facilitou a redução dos sólidos estudados.

1.6- Discussão

O estudo das propriedades oxirredutoras de metais nobres (MN) suportados em óxido de cério é complexo e depende de vários parâmetros. Na literatura, destacam-se trabalhos dedicados à análise da interação cério-MN, como os de Shyu et al. [9], Le Normand [7], Monteiro [4], Harrison et al. [5], Sass et al. [10], Nunan et al. [11] e Barbier et al. [3], entre outros, onde há praticamente um consenso de que a presença de metais nobres facilita a redução do CeO₂.

No caso específico do paládio, o comportamento redutor desse metal suportado em óxido de cério puro e com aditivos não segue um padrão específico e depende de vários parâmetros como: área específica do CeO₂, técnica de impregnação utilizada, natureza dos aditivos presentes, precursores envolvidos, etc.

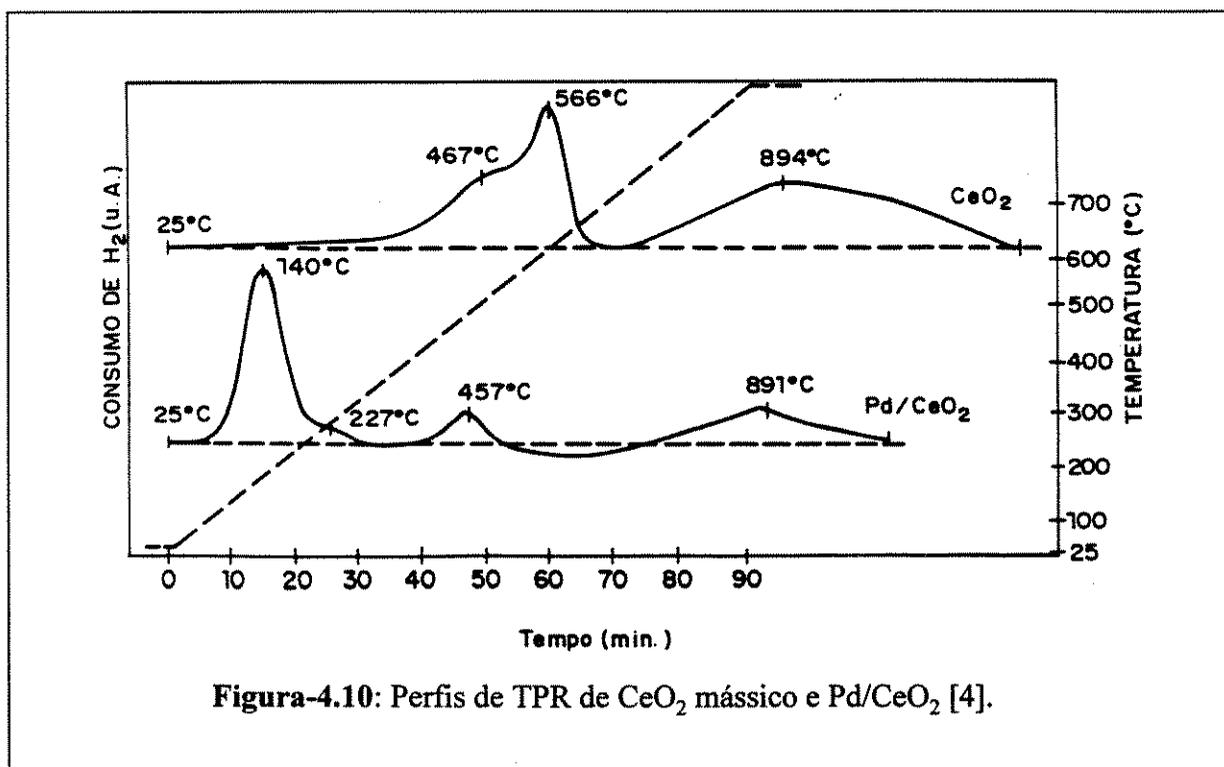
Analisando-se os resultados experimentais aqui apresentados, observam-se diferenças importantes quando se varia a textura do catalisador. Por exemplo, o perfil TPR da amostra C850-Pd a temperatura ambiente se resume num pico de redução único e bem definido, que deve englobar a redução do paládio e do CeO₂ superficial. Já no caso do sólido C400-Pd, este processo se inicia com a redução do paládio, e continua, lentamente, com a redução da superfície do CeO₂ e, talvez, de outras espécies de Pd mais estáveis. Essa capacidade que os metais nobres têm de reduzir o CeO₂ a baixas temperaturas é muito interessante. Segundo Munuera et al.[8], o efeito catalítico do ródio sobre CeO₂, semelhante ao observado com sistemas envolvendo Pd e CeO₂, tem sido atribuído à formação de espécies (Ce-H)³⁺ na camada superficial do suporte, que podem estocar uma grande quantidade de hidrogênio a partir do momento em que o metal é reduzido. Provavelmente, são essas espécies as responsáveis pela redução do CeO₂ a baixas temperaturas, ou seja, haveria uma migração de hidrogênio ativado do metal para a superfície do suporte.

Com o início do aquecimento durante a TPR, observa-se, para os sólidos C400-Pd e C850-Pd, a presença de um pico típico de decomposição de hidreto de paládio e, posteriormente, um perfil característico da redução do interior do CeO₂. Para C400-Pd, nota-se a saída de um pico negativo duplo, provavelmente associado a espécies hidrogênio com graus de interação diferentes com a matriz. O último desses dois picos sai em temperaturas próximas a observada na liberação de hidrogênio para a série C400 e assim, deve estar relacionado a espécies

hidretos de cério conforme discutido no capítulo-3. Uma hipótese seria o primeiro pico também envolver espécies hidretos superficiais, mas agora com a participação do paládio superficial que deve promover a formação de tais espécies, durante sua redução, conforme enfatizado por Munuera et al. [8] e Barbier et al. [3]. A liberação de H₂ em quantidades importantes em C400-Pd, não observado em C850-Pd, mostra que as interações entre o suporte, o paládio e o hidrogênio também se modificam com a textura.

Esses resultados levam a crer que, em ambos os casos, houve a redução de praticamente toda a superfície do CeO₂ à temperatura ambiente ou a baixas temperaturas. O pequeno pico de consumo de hidrogênio, observado logo após o pico de decomposição de hidreto (Figura-4.3.a), pode ser uma continuação da redução das camadas de CeO₂ superficiais ou de paládio residual, já que os resultados obtidos por espectrometria de massas não apresentam indícios de que o mesmo possa ser atribuído à redução de nitratos.

Outros trabalhos na literatura estudaram a interação entre o cério e o paládio. Por exemplo, Monteiro [4], estudando o sistema Pd/CeO₂, obteve o perfil de TPR apresentado na Figura-4.10, usando como suporte um óxido de cério com área específica de 23m²/g, obtido pela decomposição térmica de (NH₄)₂Ce(NO₃)₆ à 500°C, e PdCl₂ como precursor metálico. Nesse trabalho, não foi observada redução à temperatura ambiente, sendo que o processo se inicia logo em seguida a elevação da temperatura, com um grande pico atribuído à redução do paládio e parte da superfície do CeO₂. O pico a aproximadamente 460°C completaria a redução superficial do óxido de cério. Monteiro [4] também observou a presença de um pequeno pico negativo, que, talvez esteja relacionado às espécies tipo hidreto ((Ce-H)³⁺) discutidas. Após esse pico, verifica-se a redução do interior do CeO₂, provavelmente já iniciada a temperaturas mais baixas pela ação do paládio, uma vez que o pico obtido é menor que o observado com o CeO₂ original.



A influência dos aditivos nos sólidos estudados, também tem um papel de destaque, conforme observado no capítulo-3, para óxidos de cério mássicos. Como indicado pelos resultados de IV, as amostras C400-Pd e C850-Pd apresentaram um baixo teor em nitratos, apesar de se ter usado Pd(NO₃)₂ como precursor, e a TPR reflete basicamente o comportamento oxirredutor do Pd em CeO₂. A introdução de sódio, também via nitrato, modificou o perfil de TPR e, além disso, deixou clara a importância da ordem de impregnação do alcalino nas propriedades oxirredutoras do sistema.

A forma dos perfis de TPR diz mais, principalmente usando-se amostras da série C400 como suporte. A introdução de NaNO₃ em C400-Pd resulta em espécies superficiais bem diferentes, ao menos em termos de força de interação, que as observadas em Pd suportado em C400-Na. A redutibilidade do sistema aparenta ser favorecida em C400-Pd-Na, onde a redução do Pd ocorre mesmo à temperatura ambiente e o pré-tratamento sob argônio elimina grande parte dos nitratos, diferente do observado para C400-Na-Pd.

A presença dos picos negativos conjugados também é um fato interessante a se analisar nas amostras contendo sódio. Em relação a amostra C400-Pd, a introdução de Na modificou a dimensão dos picos negativos, aparentemente dificultando a formação das espécies hidreto de cério observadas em sistemas sem Pd. Em compensação, nota-se um aumento importante do primeiro pico negativo, talvez relacionado a presença de paládio.

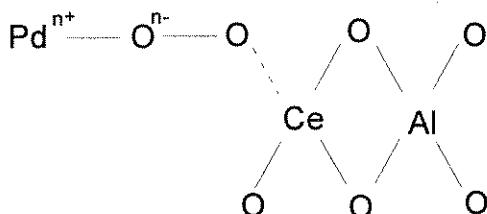
Em suma, apesar de sua ampla utilização, conhece-se relativamente mal o mecanismo de influência do alcalino em catalisadores metálicos [1]. As interpretações são diversas e, resumidamente, o alcalino poderia:

- ter um efeito eletrônico [1,12]. Ele poderia doar elétrons ao metal aumentando assim a força de ligação com as moléculas receptoras,
- ocasionar efeitos geométricos com a diminuição da superfície acessível (bloqueio, encapsulação ou decoração), ou mesmo efeitos de diluição. Foi observado que, normalmente, a atividade hidrogenante decresce em presença de alcalinos [13] e é explicada principalmente por um efeito de bloqueio, mais do que por um efeito eletrônico,
- promover uma interação química formando complexos com as moléculas reativas ou com intermediários [14],
- neutralizar os centros ácidos [15]
- modificar a dispersão do metal [16],
- induzir a uma modificação da morfologia, modificando a natureza das faces cristalinas [1]

Essas são algumas das possibilidades de interferência do sódio. Os resultados experimentais obtidos mostram que prováveis efeitos geométricos poderiam explicar a diferença observada na redutibilidade das séries Pd-C400 e Pd-C850. O sódio bloquearia o paládio, dificultando sua redução à temperatura ambiente. Uma outra possibilidade seria o alcalino promover uma maior estabilidade do Pd, aumentando sua dispersão, tornando-o mais difícil de se reduzir. No caso do perfil de TPR da amostra C400-Na-Pd, as diferenças observadas podem indicar que a ordem de impregnação do alcalino nesse caso (antes da introdução do paládio) foi mais efetiva com relação ao bloqueio ou a estabilização do paládio.

Além disso, pode estar ocorrendo uma associação de alguns desses efeitos, tornando o quadro ainda mais complexo. Muitos autores sugeriram modelos, embasados em dados experimentais, na tentativa de expressar o problema de uma maneira menos abstrata, facilitando sua abordagem.

Shyu [9], estudando o sistema Pd-CeO₂/Al₂O₃, observou, por análise de XPS, que o paládio suportado em óxido de cério encontra-se, em atmosfera redutora, na forma Pd⁰ e, em atmosfera oxidante, está na forma PdO. Para explicar as observações experimentais, que incluem a presença de espécies superóxido (O₂⁻), os autores propõem um modelo envolvendo CeO₂ e Pd suportados em Al₂O₃:



Nesta estrutura proposta, o paládio está num estado de oxidação entre Pd⁰ e PdO e o cério encontra-se em seu estado tetravalente. Esse complexo superficial pode sofrer redução a temperaturas amenas e formar Pd⁰, deixando o cério parcialmente reduzido. Uma oxidação resultaria na quebra das espécies O₂⁻ formando PdO e CeO₂.

Os experimentos realizados no presente trabalho indicaram que a introdução de sódio modifica, significativamente, o comportamento oxirredutor do Pd suportado em CeO₂. Uma explicação para esse comportamento estaria associada ao fato dos íons sódio promoverem a formação de espécies peróxido (O₂⁼) ou superóxidos (O₂⁻) no CeO₂, como sugerem os resultados de XPS (item 3.7). Segundo Shyu et al. [9], essas espécies seriam os sítios de adsorção do paládio no CeO₂, como indicado na estrutura acima, e estabilizariam o Pd de tal forma que apenas um aquecimento do sistema promoveria novamente a redução. Esta seria uma possível explicação da interferência do sódio na interação Pd-CeO₂.

É importante ressaltar que, apesar de ser possível interpretar razoavelmente o comportamento observado na TPR, os resultados via espectrômetro de massa deixam claro que os espectros obtidos com amostras contendo paládio também estão afetados pelos contaminantes como as próprias amostras de origem (séries C400 e C850).

O teor total de nitratos, introduzidos nos catalisadores a partir dos precursores de Na e Pd (NaNO₃ e Pd(NO₃)₂), varia de amostra para amostra. Apesar de não se ter analisado quimicamente a quantidade de nitratos presente nas amostras após calcinação, ela aparenta não diferir significativamente de alguns sólidos estudados no capítulo-3, como o C400-Na, se considerarmos os resultados de IV (Figura-4.2). Tendo em vista que uma quantidade maior de nitratos foi adicionada nas amostras contendo o metal, é possível que uma pequena parte deles tenha sido eliminada durante a calcinação, pela presença do Pd. O acompanhamento, por

espectroscopia de massa, do pré-tratamento sob argônio que antecede uma TPR, detectou a liberação de compostos nitrogenados. De qualquer forma, na maioria dos casos, ainda restou algum nitrato na superfície do catalisador que foi eliminado durante a TPR, conforme bem visualizado pelas perturbações acarretadas nos perfis obtidos.

As amostras C400-Pd-Na e C400-Na-Pd têm uma quantidade de nitratos aparentemente semelhante. Segundo os resultados de TPR, no entanto, esses nitratos estariam mais fortemente ligados ao catalisador em C400-Na-Pd e só com o aumento da temperatura, sob atmosfera de H₂, se reduziriam. Uma possível explicação seria a criação de novos sítios pelo Na, estabilizando o Pd. Não se pode descartar, entretanto, que neste caso o paládio apresente uma menor reatividade ou esteja menos disperso que na amostra C400-Pd-Na.

Para a amostra C850-Pd dopada com Na, nem mesmo o paládio foi reduzido à temperatura ambiente. Isso indica que a interação entre o Pd e as outras espécies presentes é bem maior que no sólido C850-Pd. Este comportamento pode ter sua origem ligada a uma menor presença de contaminantes, talvez facilitando a interação do sódio com a superfície e a consequente formação das espécies oxigênio, que colaborariam com a estabilização do Pd.

Uma comparação do consumo de H₂ durante a TPR de amostras com e sem paládio (Tabela-3.3 e 4.2), permite verificar que a amostra C400-Pd, descontando-se a redução do paládio, que equivale a, aproximadamente, 190 μmoles/gcat, consumiu 597 μmoles/gcat, ou seja, apresenta um saldo de 94 μmoles/gcat comparado à amostra C400. Na realidade esse valor é maior uma vez que a TPR do sólido C400-Pd foi realizada somente até 700°C. Tudo indica que esse hidrogênio foi utilizado preferencialmente na redução de íons cério, confirmando que o Pd promove a redução do CeO₂, não se podendo excluir a possibilidade de redução de impurezas presentes, principalmente nitratos.

Para C850-Pd a análise é mais simples. A redução do suporte (C850) acusou um consumo de 346 μmoles H₂/g cat (Tabela-3.4), e C850-Pd utilizou 563 μmoles H₂/g cat, ambos os resultados obtidos por TPR realizadas até 800°C. O conteúdo de Pd implica em um consumo adicional de 170 μmoles H₂/gcat e o total para C850-Pd deveria atingir ao menos os 516 μmoles H₂/g cat necessários. Os 47 μmoles H₂/g cat restantes provavelmente foram consumidos na redução dos íons cério, uma vez que não foram observadas reduções de contaminantes durante sua TPR.

Finalizando essa discussão, é nítida a complexidade do sistema Pd-CeO₂. Os perfis de TPR de amostras de óxido de cério sem metal já mostraram-se de difícil interpretação pelas propriedades atípicas do CeO₂ principalmente no que se refere ao seu comportamento oxirredutor e às suas propriedades eletrônicas particulares, além das interferências introduzidas pela adição de dopantes. A introdução de Pd a esse sistema, já nitidamente complexo, dificultou ainda mais a interpretação dos resultados. Agora, apesar de se detectar claramente uma importante promoção na redução do CeO₂ em presença de Pd, tem-se a redução simultânea de ambos, dificultando sua contabilização. Somado a isso, os nitratos e carbonatos mais estáveis, não eliminados após calcinação a 450°C, interferem no consumo de

H₂ durante a TPR. Além disso, a introdução de sódio mostrou afetar nitidamente as propriedades oxirredutoras do sistema, inclusive atuando de maneira diversa, dependendo da ordem de impregnação utilizada: antes ou após a deposição de paládio.

Em termos práticos, torna-se claro o porquê da dificuldade de se calcular a dispersão de um metal nobre suportado em CeO₂ ou em presença dele. As técnicas normalmente utilizadas com esse objetivo, nesse caso não são mais seletivas para o metal. A quimissorção de H₂ ou O₂, CO ou NO pode ocorrer também no suporte ou no CeO₂ presente, se este estiver em teores importantes.

2- Testes Catalíticos

A seleção dos testes catalíticos teve por base a ampla utilização do sistema Pd-CeO₂, juntamente com outros aditivos, no controle de emissões veiculares, seja esta realizada pelo catalisador automotivo tradicional, aplicável a veículos movidos a gasolina, ou pelo catalisador adaptado para funcionar com álcool etílico como combustível. Atualmente, vem sendo estudado o controle de emissões resultantes da queima do gás natural e a utilização desse sistema é analisada. Além disso, como as reações de transformação do etanol e oxidação do metano são consideradas reações modelo, pode-se tirar informações extras sobre as propriedades do sistema Pd-CeO₂.

2.1- Oxidação Total do Metano

A reação de oxidação total do metano foi realizada utilizando-se a série Pd-C850 pelo fato desta ter se mostrado mais ativa em testes preliminares e também por se trabalhar a temperaturas elevadas que atingiram 600°C, situação onde a série Pd-C400 apresentaria modificações estruturais importantes devido a sinterização do CeO₂.

Inicialmente, foi adotado o procedimento utilizado por Briot [17] onde a amostra é reduzida a 400°C, sob H₂ e depois de um resfriamento em N₂ é colocada sob fluxo reacional a 250°C e, paulatinamente, levada a 600°C com acréscimos de 50°C (estado I) de um patamar a outro. O estado II é alcançado quando o sólido é recolocado em meio reacional após envelhecimento sob reação a 600°C.

Num primeiro teste com a amostra C850-Pd, após o estado I, observou-se uma acentuada perda de atividade a 300°C (estado II) acompanhada de uma intensa desativação. O experimento foi refeito, porém limitando a temperatura de reação no estado I a 400°C. Como pode-se observar na Figura 4.11, nesse caso também houve uma queda de atividade quando do retorno a 300°C, contudo menos pronunciada e sem desativação, mantendo-se a mesma atividade por mais de 15h de reação. Cabe salientar que, em qualquer faixa de temperatura estudada, não foram observados outros produtos além do CO₂ e H₂O, resultantes da oxidação total.

Comparando-se os resultados obtidos com C850-Pd e os encontrados por Briot [17] com um catalisador típico para a oxidação total do metano (Pd/Al₂O₃), verificam-se diferenças importantes. Enquanto que com Pd/Al₂O₃ ocorre uma ativação do catalisador ao se passar do estado I ao estado II, com C850-Pd observou-se uma desativação. Por outro lado, no domínio de baixas temperaturas, o C850-Pd mostrou-se mais ativo nesta reação (Figura-4.12).

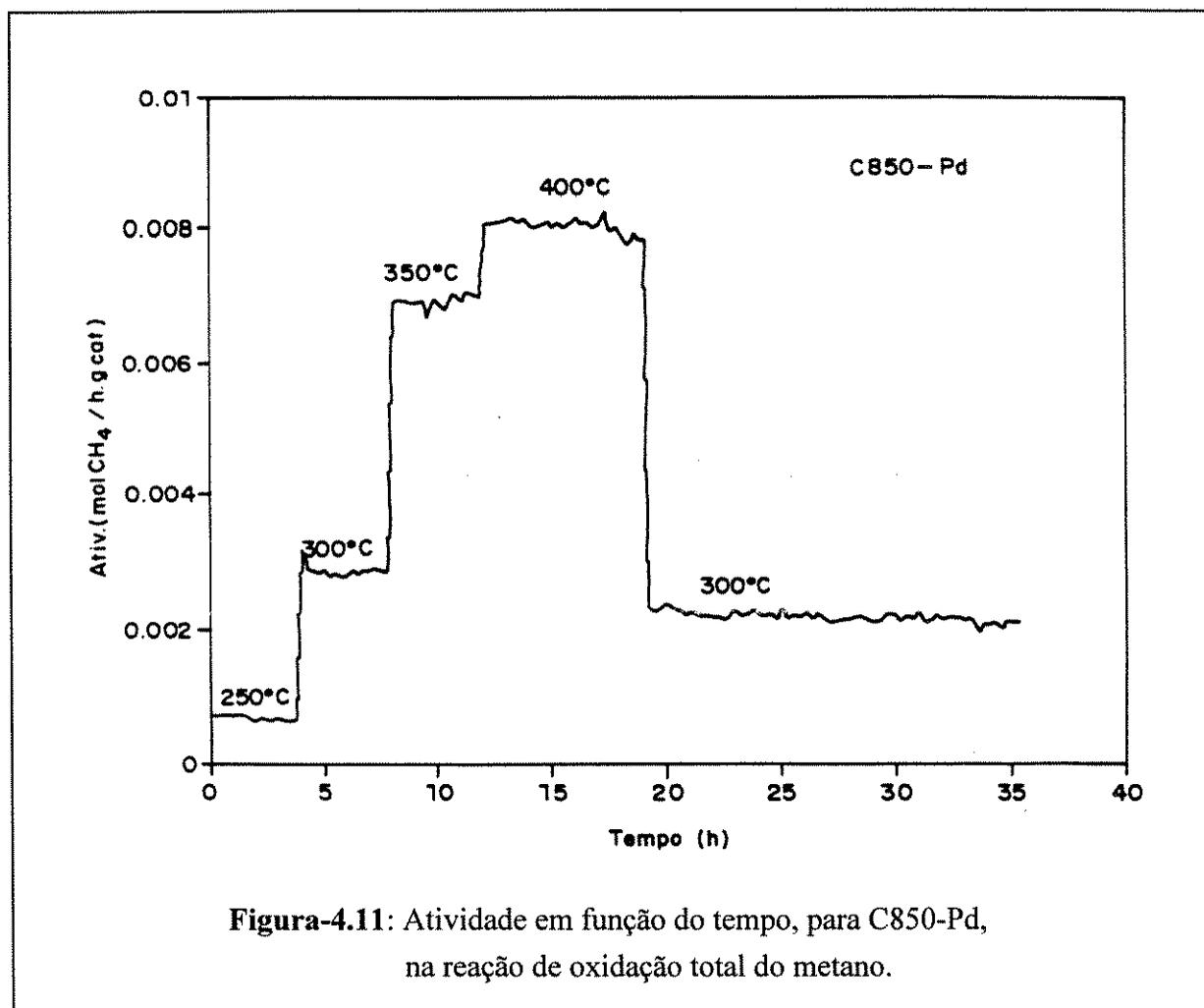


Figura-4.11: Atividade em função do tempo, para C850-Pd, na reação de oxidação total do metano.

A introdução de sódio nesse catalisador, resultando em C850-Pd-Na, não promoveu a formação de novos produtos. A oxidação foi total, obtendo-se apenas CO₂. A atividade nesse caso foi bem mais baixa (à 400°C, 0,25 moles CH₄/h mol Pd), estando mais próxima da obtida para o suporte C850-H₂O (à 400°C, 0,04 moles CH₄/h mol Pd) e bem aquém da obtida com C850-Pd (à 400°C, 42,7 moles CH₄/h mol Pd). A introdução do sódio, portanto, resultou numa queda acentuada da atividade.

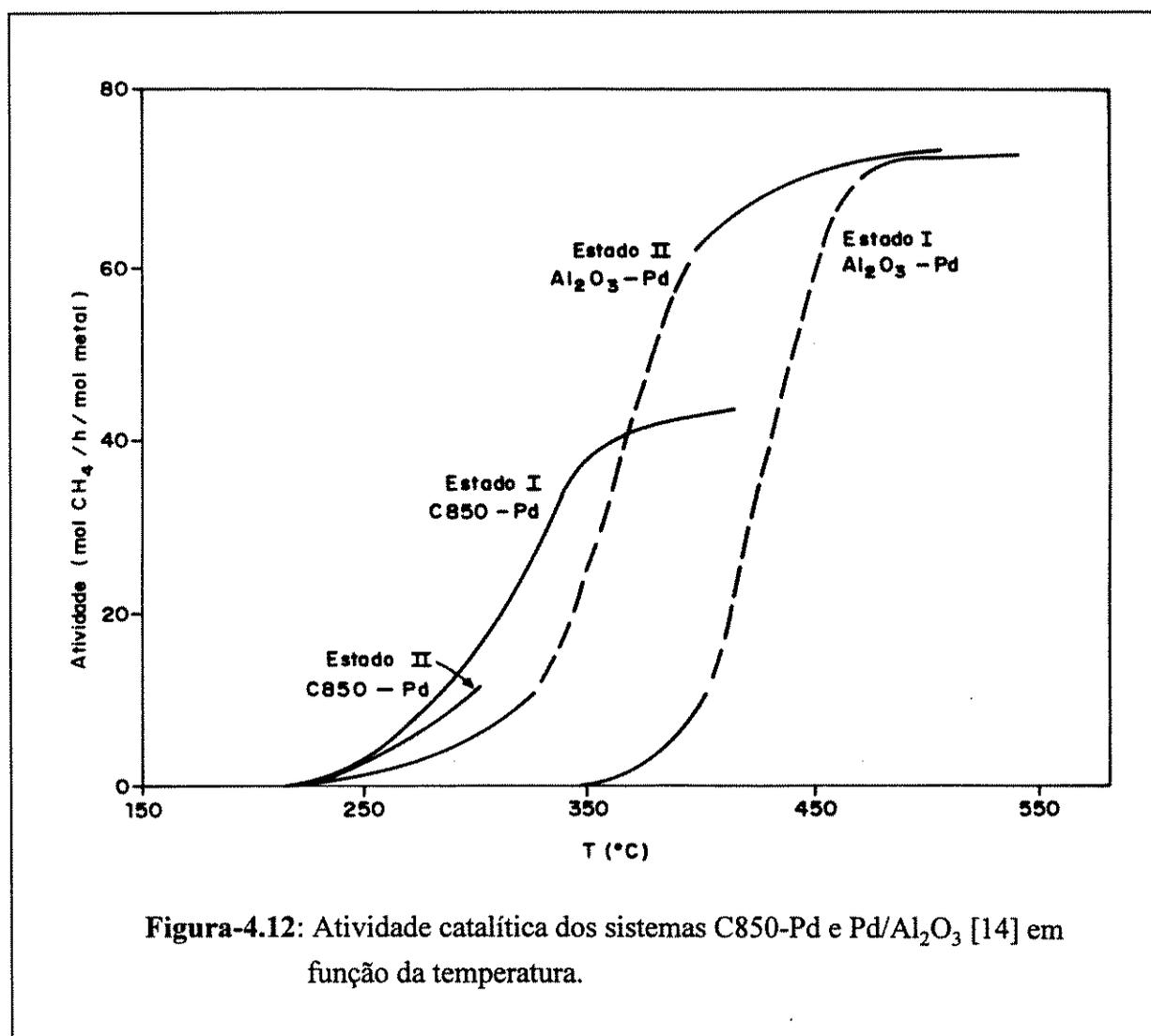


Figura-4.12: Atividade catalítica dos sistemas C850-Pd e Pd/Al₂O₃ [14] em função da temperatura.

2.2- Transformação do Etanol

Observou-se, no caso das séries C400 e C850, que a reação de transformação do etanol sob atmosfera inerte leva principalmente à formação de eteno, ou seja, aparentemente envolve os sítios ácidos da superfície. Com a adição de um metal (séries Pd-C400 e Pd-C850), obtém-se uma distribuição de produtos completamente diferente. Além disso, nota-se um aumento na atividade pois a reação que antes iniciava-se a, aproximadamente, 300°C em CeO₂ sem Pd, já apresenta conversões importantes à 200°C. O comportamento catalítico é, aparentemente, ditado pela presença de metal neste caso.

Na Figura-4.13 são apresentadas as atividades em mol/gcat.s, para os catalisadores da série Pd-CeO₂, pois, desta forma, representa-se melhor a atividade associada ao metal, uma vez que o teor de paládio foi praticamente constante em todas as amostras. Observa-se, como nos catalisadores sem paládio, que a adição de sódio causa um decréscimo de atividade do sólido.

A ordem de adição do alcalino, analisada na série C400, também afeta a atividade global do catalisador; C400-Pd-Na foi menos ativo que C400-Na-Pd. A atividade para C850-Pd é a metade da obtida com C400-Pd e superior à das amostras com Na.

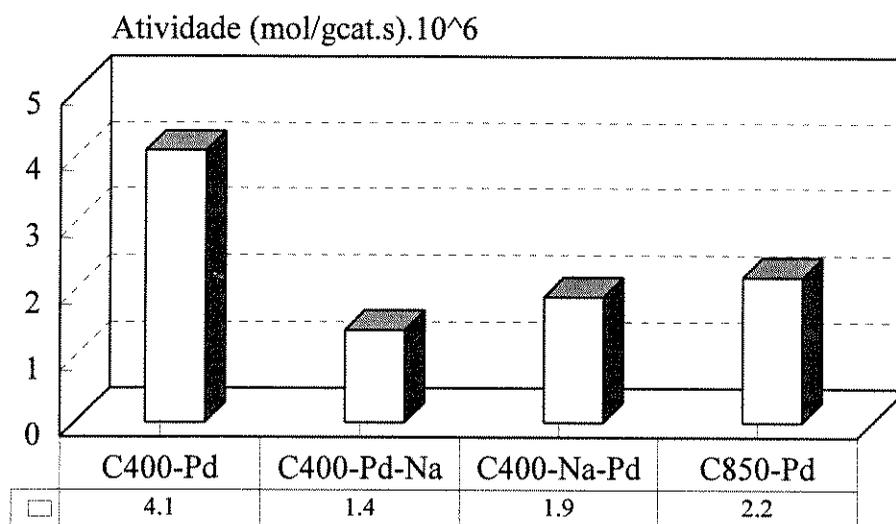


Figura-4.13: Atividade específica da série Pd-CeO₂, na reação de transformação do etanol, à 200°C.

Em presença de Pd, os produtos de reação são essencialmente acetaldeído, CO e CH₄, não se observando eteno, como mostram os dados de seletividade a isoconversão e isotemperatura (Figura-4.14). Para C400-Pd, nota-se uma certa predominância em acetaldeído, além de CH₄ e CO. Com a adição de Na, tem-se menos acetaldeído e aumenta-se a formação de CH₄ e CO. É interessante observar que existe diferença na ordem de adição do sódio. Catalisadores com paládio depositado em C400-Na apresentam uma maior seletividade a CH₄ e CO e menor em acetaldeído quando comparados à amostra onde sódio foi depositado em C400-Pd. A amostra C850-Pd forma proporcionalmente mais CH₄ e CO do que acetaldeído, quando comparada à amostra C400-Pd.

É importante salientar que quando se aumenta a temperatura para 300°C ocorre um sensível aumento na atividade do catalisador. Entretanto, ao contrário do observado à 200°C, o catalisador desativa e, mesmo após cerca de 8h de teste, não se chegou a uma atividade estável. Nesta condição, embora ocorra uma pequena formação de eteno, predominam os produtos observados anteriormente, ou seja, acetaldeído, CH₄ e CO.

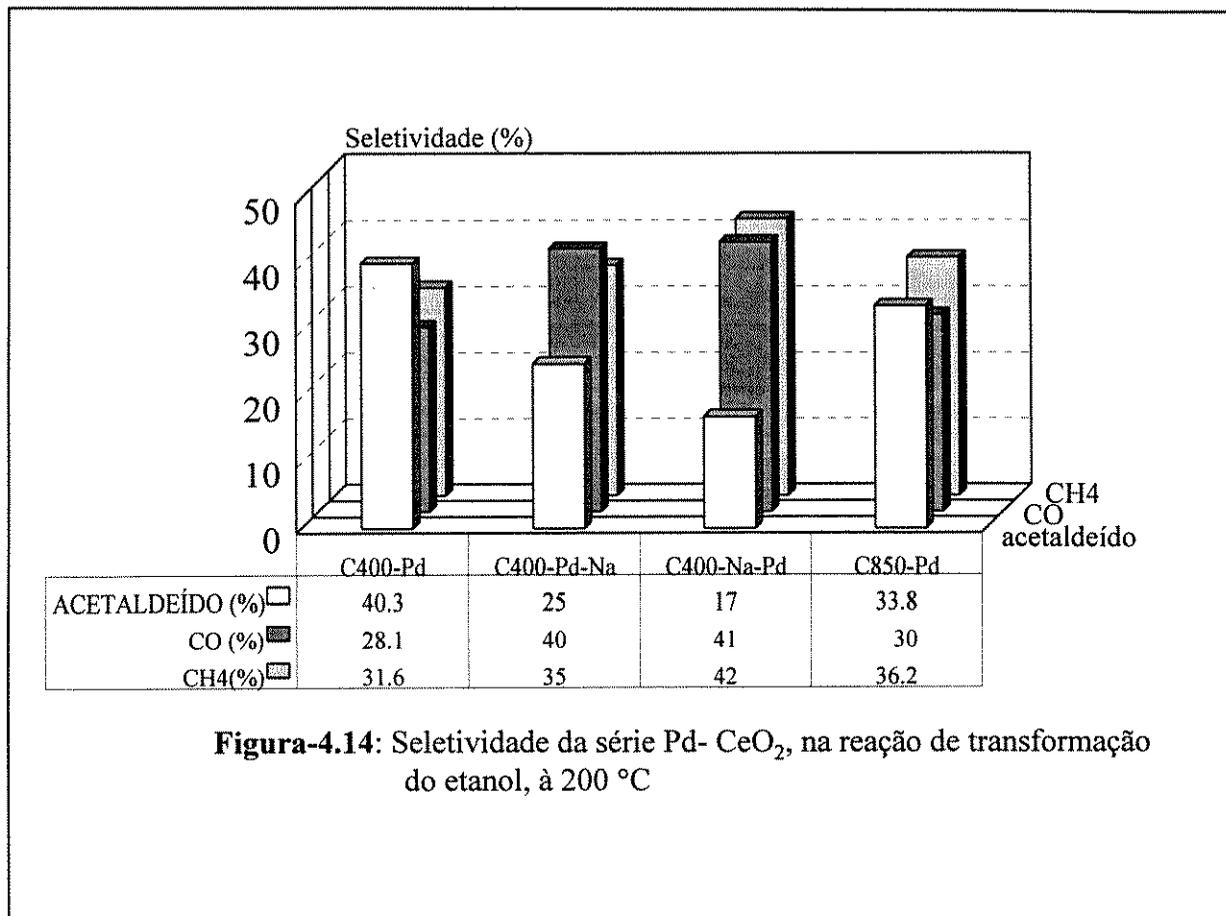


Figura-4.14: Seletividade da série Pd- CeO₂, na reação de transformação do etanol, à 200 °C

2.3- Oxidação do Etanol

Devido à maior atividade dos catalisadores Pd-CeO₂ na oxidação do etanol, em relação aos catalisadores sem Pd, os testes foram conduzidos a 100°C, evitando assim, efeitos térmicos, que podem ser observados a conversões maiores. Mesmo nesta temperatura, observou-se uma pequena desativação do catalisador.

Nestas condições, foram observados apenas produtos de desidrogenação (acetaldeído) e oxidação (CO e CO₂). Produtos obtidos em testes anteriores, como o eteno e o CH₄, não foram detectados.

A Figura-4.15 apresenta a atividade específica dos catalisadores Pd-CeO₂, dopados ou não com sódio. Como já observado em reações anteriores, a presença de Na leva a um decréscimo importante de atividade total dos catalisadores e depende da ordem de introdução do alcalino: C400-Pd-Na é menos ativo que C400-Na-Pd. A atividade para C850-Pd é quatro vezes inferior à obtida com C400-Pd e praticamente se iguala à do sólido C400-Pd-Na.

Com relação à distribuição de produtos, observa-se que o acetaldeído é o produto formado majoritariamente em todas as amostras, enquanto o CO e o CO₂ são formados em quantidades equivalentes (Figura-4.16). A presença de sódio leva a uma diminuição da seletividade a acetaldeído, sendo mais pronunciada quando o aditivo é impregnado sobre o metal. A amostra C850-Pd foi a que apresentou maior seletividade a CO e CO₂.

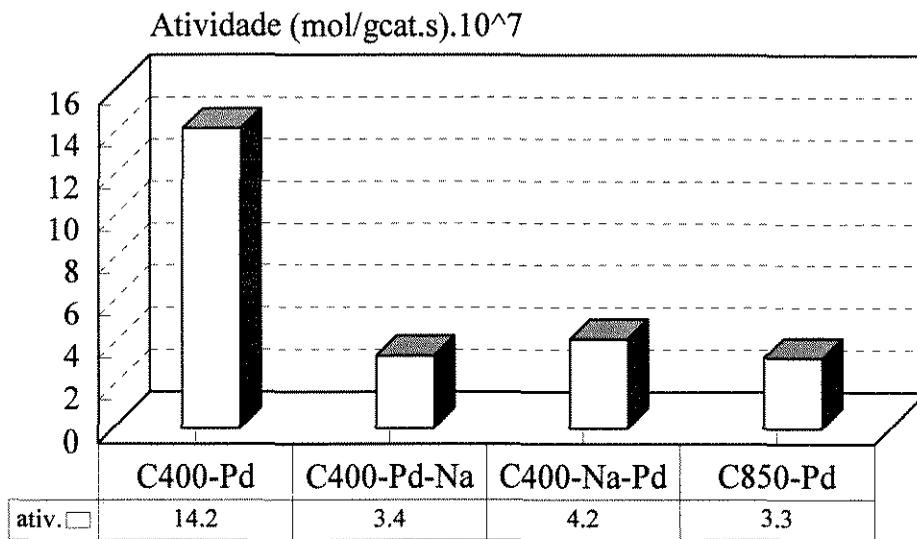


Figura-4.15 : Atividade específica da série Pd-CeO₂, na reação de oxidação do etanol, a 100°C.

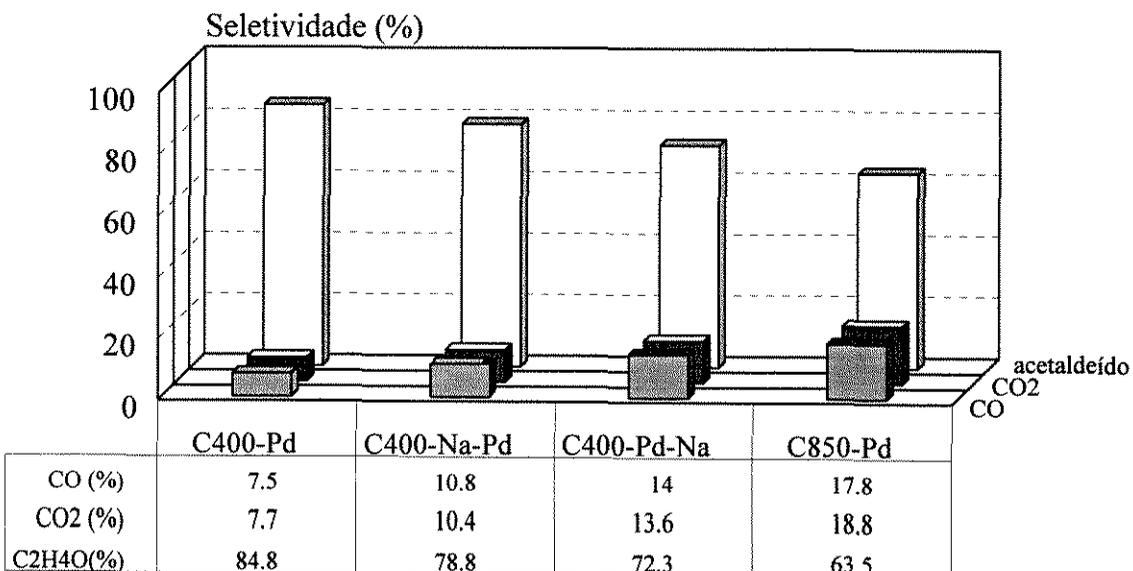


Figura-4.16: Seletividade da série Pd-CeO₂, na reação de oxidação do etanol, numa conversão média de 6 %, à 100°C.

2.4- Discussão

A seleção dos testes catalíticos aqui abordados insere-se dentro do contexto de estudo das propriedades do sistema Pd-CeO₂, puro ou aditivado. A ênfase é analisar o comportamento do paládio e uma possível interação com o suporte, em meio reacional, bem como o efeito do alcalino quando introduzido nesse sistema. Além disso, visa-se verificar a contribuição da ordem de impregnação do sódio em relação ao paládio.

Na oxidação total do metano estudou-se o comportamento de Pd suportado em CeO₂, inicialmente pré-reduzido por H₂ e depois sob condições reacionais altamente oxidantes. Também, procurou-se comparar o comportamento das amostras C850, C850-Pd e C850-Pd-Na, nessa reação, com o das amostras Al₂O₃-Pd e SiO₂-Pd [17,18], face ao efeito do suporte na atividade e seletividade dos catalisadores. Os óxidos Al₂O₃ e SiO₂ são, tradicionalmente, utilizados como suportes para o Pd, nos estudos envolvendo a oxidação total do metano [17-23].

Os resultados confirmam o efeito do suporte na referida reação, sendo nítida a maior atividade de C850-Pd a baixas temperaturas quando comparada ao estado I da amostra Al₂O₃-Pd, obtida por Briot[17]. Apesar da amostra C850, sob condições reacionais idênticas, ser praticamente inativa, sua interação com o Pd resultou em uma alta atividade, mesmo a temperaturas relativamente baixas (300°C). Provavelmente, esse fenômeno está relacionado a uma interação metal-suporte, ou seja, o óxido de cério parece atuar de forma diferente da alumina, talvez não sendo inerte em presença de paládio, mas participando da reação. Os resultados de XPS obtidos por Shyu et al. [9] mostraram que o CeO₂ promove a oxidação de Pd⁰ a PdO, mesmo em ar e a temperatura ambiente, após redução a 920°C. Assim, neste sistema reacional, provavelmente o paládio estará na forma de PdO, facilitando a oxidação do metano mesmo a baixas temperaturas. Além disso, essa maior atividade por parte C850-Pd na oxidação do metano pode ser justificada a partir dos resultados obtidos no teste de oxidação desidrogenante do etano (capítulo-3, item-2.1), onde observou-se que a superfície do CeO₂ promove pouco a formação de radicais etila ou metila. Na realidade, ela contribui para a oxidação desses radicais a CO₂, pois libera facilmente o oxigênio necessário para tanto.

Continuando, observou-se, após a reação a 600°C, uma importante desativação do sistema C850-Pd. Além disso, detectou-se queda na atividade mesmo limitando a temperatura de reação a 400°C. Nessas condições, devido a importante formação de CO₂, existe a possibilidade de estar ocorrendo um envenenamento parcial da superfície ativa do óxido de cério pelo dióxido de carbono, que pode ficar adsorvido na superfície do catalisador. A formação de espécies carbonato superficiais pode bloquear localmente a redução de Ce⁴⁺ a Ce³⁺ e diminuir a atividade catalítica [24]. Esta hipótese é razoável pois no caso da reação de oxidação desidrogenante do etano foi mostrado que a formação de dioxomonocarbonato de lantânio ou de praseodímio pode ocorrer em condições reacionais e diminuir assim a atividade catalítica em relação à do óxido inicial [25]. Outra possível explicação para a desativação observada é dada por Oh et al. [23]. Segundo esses autores, após introdução da mistura reacional, os cristalitos de paládio (Pd⁰), formados durante a etapa de redução a 400°C sob H₂, seriam cobertos por íons oxigênio superficiais altamente reativos. Entretanto, durante o

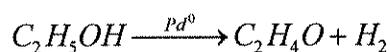
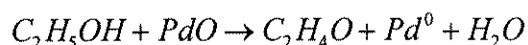
tratamento oxidante do paládio a altas temperaturas, as espécies superficiais ativas migrariam para o interior, formando um óxido de Pd mássico, não reativo e diminuindo, conseqüentemente, a atividade do catalisador.

O papel do alcalino, que promoveu uma grande queda na atividade do catalisador, parece estar relacionado a efeitos geométricos com a diminuição da superfície acessível. Além do aspecto físico de bloqueio dos poros, pode-se ter ainda o fenômeno do encapsulação ou decoração, diminuindo as interações existentes entre moléculas adsorvidas e/ou suprimindo os sítios de adsorção que necessitam de um conjunto de átomos metálicos. Nessa situação, o alcalino pode ser considerado como um inibidor e não como um promotor [1].

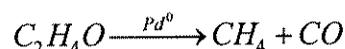
No estudo da reação de transformação do etanol, catalisadores de paládio suportados em óxidos de cério apresentam propriedades bem distintas das observadas apenas com o suporte. Um reflexo disso foi a modificação completa na distribuição de produtos. Tem-se, basicamente, acetaldeído, metano e monóxido de carbono, apresentando seletividades bem próximas. Sob atmosfera de etanol à 200°C, centros metálicos Pd⁰ são provavelmente formados, promovendo a reação de desidrogenação do etanol, o que explica a formação de acetaldeído. Segundo a literatura, o CH₄ e o CO seriam formados pela decomposição do acetaldeído. Essa decomposição, via pirólise, ocorreria a temperaturas acima de 400°C, formando principalmente CO e CH₄ [26]. Portanto, o paládio poderia estar catalisando essa reação a temperaturas mais baixas. Um comportamento semelhante foi observado por Kiennemann et al. [27], que estudou a formação de compostos oxigenados na hidrogenação do CO sobre catalisadores Rh/SiO₂, dopados com CeO₂. Eles constataram uma alta atividade para a formação de CH₄ e CO quando acetaldeído reagia sobre um catalisador Rh/CeO₂ à 200°C.

Considerando-se que junto com o acetaldeído forma-se hidrogênio e que os catalisadores, após reação, tornaram-se bem escuros, é bem provável que o paládio se encontre sob a forma reduzida, na superfície do catalisador. Como vimos nos itens 1.4 e 1.5 deste capítulo, a maior parte do paládio nestes catalisadores se reduz a baixa temperatura e assim, a formação de hidrogênio durante a desidrogenação do etanol à 200°C poderia levar à redução do metal e, eventualmente, parte da superfície do CeO₂. Diante do exposto, propõe-se o seguinte caminho reacional:

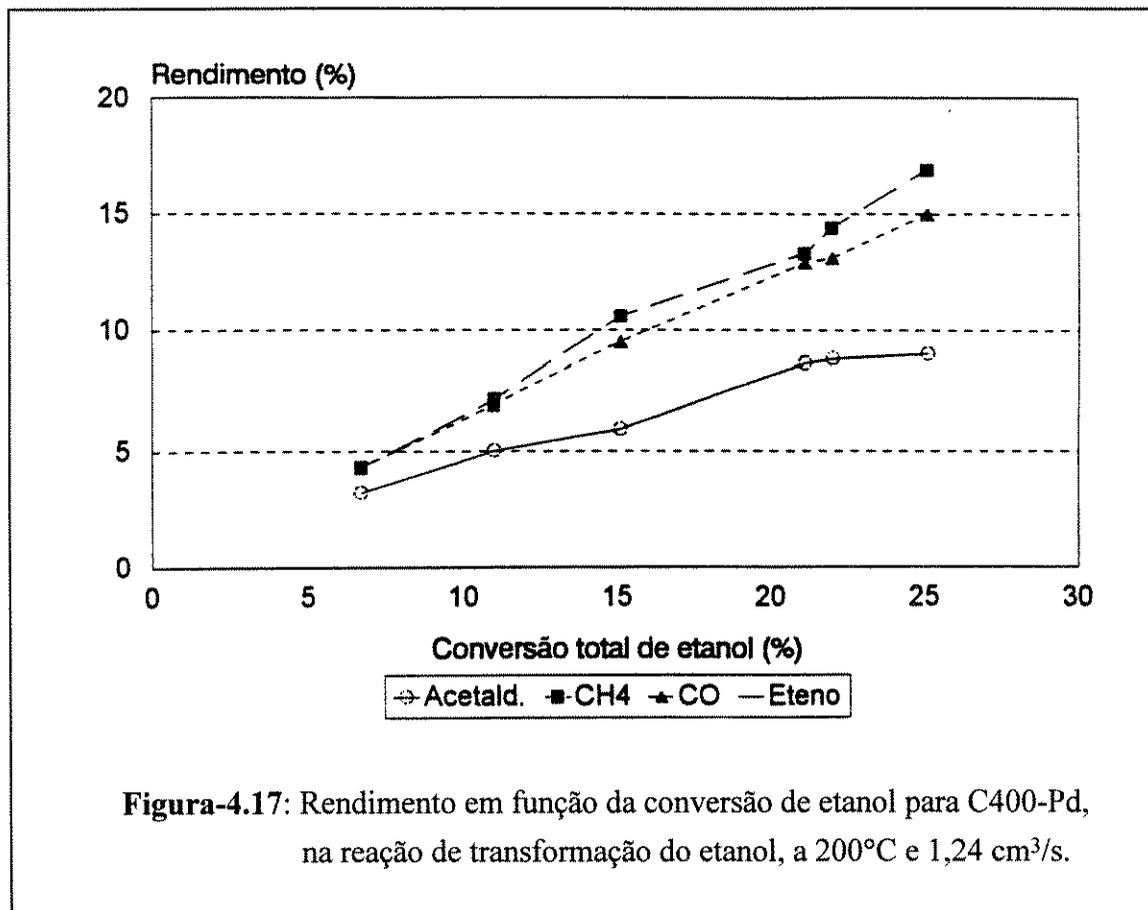
- redução de PdO a Pd⁰ pelo etanol e desidrogenação em Pd⁰:



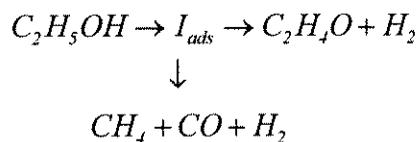
- decomposição do C₂H₄O:



De acordo com a Figura-4.17, onde se apresentam os rendimentos de produtos em função da conversão total de etanol, aparentemente, tanto o acetaldeído como o CH₄ e o CO são produtos primários de reação.



Nesse caso, provavelmente seriam originados a partir de um intermediário comum, conforme sugerido no esquema abaixo:



Assim, uma possibilidade seria diretamente a partir da espécie alcóxido adsorvida ou, conforme sugerido por Oviedo et al. [28], que estudaram a produção de acetaldeído a partir de etanol sobre Ag₂O/Ag, a partir do acetaldeído adsorvido.

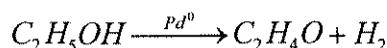
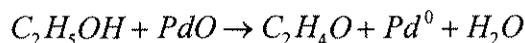
Com a adição de sódio, tanto para a série Pd-C400, como para a amostra C850-Pd, verifica-se uma diminuição na conversão, a qual poderia estar associada ao bloqueio físico dos sítios ativos. Porém, em condições de isoconversão e isotemperatura, os resultados mostram que a

presença de sódio induz a uma diminuição na seletividade a acetaldeído e consequente aumento na de metano e CO. Esses resultados mostram que, em presença de paládio, o sódio não tem apenas um efeito de bloqueio, o que resultaria numa queda da conversão mas na manutenção da seletividade, como observado nessa mesma reação, nos catalisadores sem Pd.

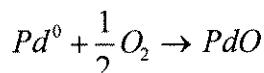
Segundo Pitchon [1], a presença de sódio inibe a reação de desidrogenação sobre o metal, diminuindo a formação de acetaldeído. Outra explicação possível seria a existência de um efeito eletrônico causado pela presença de sódio. Segundo Ertl et al. [29] que estudou em detalhes o papel do alcalino na síntese do amoníaco em catalisadores a base de ferro e potássio, foi observado na superfície do catalisador a existência de uma camada de dipolos K-O promovendo um aumento na densidade eletrônica na interface Fe-(K-O). Esse aumento da densidade eletrônica sobre o metal aumenta a retrodoação de elétrons do metal em direção aos orbitais antiligantes das moléculas adsorvidas. A dissociação dessas moléculas é, então, favorecida. Numa analogia com o observado por Ertl et al. [29] pode-se admitir que neste caso ocorre um favorecimento da dissociação dos radicais alcóxidos ligados ao paládio, promovendo a formação de metano e CO.

A reação de oxidação do etanol em catalisadores de Pd suportados em óxidos de cério, já apresentava uma conversão significativa a 100°C, com a formação de acetaldeído, CO e CO₂. É clara a alta seletividade a C₂H₄O, alcançando os 85% para C400-Pd. É interessante notar que o aumento da temperatura de reação para 200°C elevou significativamente a conversão, que alcançou os 30% para a vazão de 1,24cm³/s. Já a seletividade dos produtos pouco se alterou, ficando, em média, a 80% de acetaldeído, 10% de CO₂ e 10% de CO. Nesse caso, o provável mecanismo deve envolver as seguintes etapas:

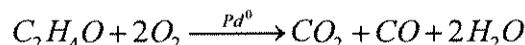
- redução de PdO a Pd⁰ pelo etanol e desidrogenação em Pd⁰:



- reoxidação de parte do Pd⁰:



- oxidação do acetaldeído:



A adição de sódio mais uma vez modifica o comportamento destes sólidos nesta reação. Observa-se um aumento da seletividade a CO e CO₂, a qual poderia ser explicada com base nos mesmos argumentos utilizados na transformação do etanol.

A amostra C850-Pd, em ambas as reações analisadas, tem um comportamento diferente do observado no capítulo-3. Neste caso ela é bem menos ativa que a sua correspondente C400-Pd. Várias hipóteses poderiam ser citadas para explicar esse comportamento que denota uma

certa influência do suporte, influência esta até agora não enfatizada pelo fato de se observar um comportamento característico do paládio na análise dos resultados obtidos. Devido a isso, atribui-se essa variação na atividade das amostras oriundas dos suportes C400 e C850 provavelmente à dispersão do paládio no CeO₂. Provavelmente, no caso das amostras C850, esse parâmetro é minimizado em função de sua baixa área específica. Infelizmente, devido aos vários argumentos discutidos no capítulo-1 (item 3.2) sobre as dificuldades na determinação da dispersão do metal em CeO₂, não foi possível sua determinação experimental.

3- CONCLUSÕES

O estudo de redução a temperatura programada de catalisadores Pd-CeO₂ mostra que a redução do metal neste suporte não segue um padrão específico e depende de vários parâmetros como a área específica do suporte, a técnica de impregnação utilizada, os aditivos presentes e dos precursores empregados.

A textura do suporte é um parâmetro importante no comportamento redox do sistema. Amostras de baixa área apresentam um único pico à temperatura ambiente, enquanto que no CeO₂ de alta área ocorre um consumo de hidrogênio importante, provavelmente incluindo a redução de PdO, da superfície do suporte e, talvez, mesmo de contaminantes superficiais como os nitratos. É também possível que as camadas mais externas de cério estejam sendo reduzidas. Fica clara a promoção da redução do óxido de cério pelo Pd.

Os perfis de TPR apresentam picos negativos atribuídos a liberação de H₂ resultantes da decomposição de hidreto de paládio, à baixas temperaturas, e do H₂ estocado no suporte. Neste último caso, trata-se provavelmente de hidrogênio estocado na forma de hidreto de cério. Sugere-se o modelo de Munuera para explicar a estocagem de H₂. Como sugerido no capítulo precedente, a estocagem de hidrogênio no óxido de cério está, aparentemente, associada a um fenômeno de superfície.

A presença de alcalino altera significativamente os perfis de redução dos catalisadores, principalmente em suportes de alta área específica. Nesse caso, a ordem de impregnação do aditivo e do metal torna-se importante. Quando o sódio é adicionado em C400-Pd, nota-se um certo retardo na redução do metal. Quando Pd é depositado em CeO₂-Na, além de uma clara inibição da redução do metal a temperatura ambiente, observa-se um importante consumo de hidrogênio no início da TPR, o qual está associado à redução do metal, da superfície, do suporte e de contaminantes, como os nitratos, todos participando assim do consumo de hidrogênio computado. O sódio, neste caso, poderia estar atuando de diferentes formas, seja modificando ou restringindo a interação Pd-CeO₂, levando a oclusão do Pd devido ao recobrimento das partículas metálicas ou então modificando a dispersão do Pd. Não se descarta a hipótese de estar ocorrendo mais do que um desses efeitos nos catalisadores estudados.

Para a série C850 dopada com Na, nem mesmo o paládio foi reduzido à temperatura ambiente. Isso indica que a interação entre o Pd e as outras espécies presentes é bem maior. Este

comportamento pode ter sua origem ligada a uma menor presença de contaminantes, talvez facilitando a interação do sódio com a superfície do suporte, estabilizando assim o óxido de paládio.

Os resultados obtidos via espectrômetro de massa deixam claro que os espectros obtidos com amostras contendo paládio são afetados por contaminantes, como também foi observado nas amostras de origem (séries C400 e C850).

Estes resultados mostram a complexidade do sistema e, principalmente, a dificuldade em se estabelecer um método para a determinação da dispersão do metal no suporte, tendo em vista que processos de redução e quimissorção de moléculas sonda podem ocorrer simultaneamente no metal e no suporte.

O catalisador Pd-CeO₂ possui uma atividade importante para a oxidação total do metano. Apresenta, no entanto, diferenças significativas em relação a catalisadores de referência Pd/alumina. Enquanto para este último ocorre uma ativação do metal ao se expô-lo à mistura reacional a alta temperatura, um efeito inverso é observado para o catalisador suportado em óxido de cério. No entanto, a atividade deste último é superior a baixas temperaturas devido, provavelmente, às boas propriedades oxirredutoras do suporte. O sódio, neste caso, envenena o catalisador, diminuindo a atividade por um fator de 2 ordens de grandeza.

Para a transformação do etanol, a distribuição de produtos obtida assim como as temperaturas de reação são sensivelmente diferentes das observadas com os suportes puros, sugerindo que a fase ativa é determinada pela presença do paládio. Em atmosfera inerte, observam-se as reações de desidrogenação e decomposição do etanol, formando, respectivamente, acetaldeído e metano e monóxido de carbono. Estes produtos estão, provavelmente, associados ao paládio metálico, reduzido pelo hidrogênio formado durante a reação. A distribuição de produtos em função da conversão total de etanol sugere que o acetaldeído e o metano são formados a partir de um intermediário comum, uma vez que ambos aparentam ser produtos primários. A presença de sódio no catalisador leva a um decréscimo de atividade (porém, menos acentuada que na oxidação total do metano) e alteração da seletividade da reação, favorecendo a reação de decomposição. Este efeito poderia estar associado, segundo a literatura, a modificações de ordem eletrônica das partículas metálicas, embora outras explicações como alteração da dispersão ou efeitos geométricos não possam ser excluídos.

Na oxidação do etanol, o produto principal, a baixas conversões, é a formação de acetaldeído, seguido de produtos de oxidação. A formação de acetaldeído está provavelmente associada a um mecanismo semelhante ao observado em catalisadores de oxidação parcial, envolvendo ciclos de redução/oxidação do metal. A presença de sódio, como nos casos anteriores, leva a uma diminuição da atividade global, favorecendo a formação de produtos de oxidação.

Cabe ainda um comentário referente à presença de nitrato nos catalisadores e sua interação com o metal. Em sólidos contendo paládio, o nitrato foi eliminado a temperaturas mais baixas que naqueles sem metal. Observa-se nitidamente esse efeito comparando-se os resultados de TPR-EM das amostras C400-Na e C400-Na-Pd. No primeiro catalisador, os nitratos são eliminados até temperaturas de 600 °C, principalmente como NO, enquanto que, em presença do metal, o nitrato é eliminado como N₂ a temperaturas inferiores a 300 °C. Neste caso, o

processo de redução do nitrato é provavelmente catalisado pelo Pd, o qual promove a ativação de hidrogênio a temperaturas mais baixas. Resultados semelhantes foram obtidos por Pitchon [1] e Riecks e Bell [30] que estudaram os sistemas Pd/SiO₂ e Pd/Al₂O₃, entre outros, onde observaram a redução dos íons nitratos em temperaturas em torno de 300 °C. Verificou-se também, conforme resultados de espectrometria de massas, que, durante o pré-tratamento das amostras em fluxo de argônio, ocorre a eliminação de N₂ e NO a, aproximadamente, 300°C. Por outro lado, não se pode descartar a hipótese de que a decomposição de nitratos possa também ocorrer, ao menos parcialmente, durante a calcinação ao ar. Nestas duas últimas situações, a presença de paládio provavelmente atua favorecendo a eliminação dos nitratos a temperaturas mais baixas.

Considerando que o controle de emissões NO_x de fontes estacionárias tem sido intensificado em função de uma legislação ambiental mais rígida [31,32], os sistemas acima tratados, à base de paládio suportado em óxido de cério, mostraram-se promissores ao desenvolvimento de catalisadores específicos para o controle desses poluentes, com a vantagem de se reduzir os NO_x a N₂, a baixas temperaturas de redução (à partir de 100°C).

4- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Pitchon, V., "Influence des Alcalins sur les Propriétés Physicochimiques et Catalytiques du Palladium Supporte sur Silice", Tese de Doutorado, Université Claude Bernard Lyon I, França (1989).
2. Guimarães, P.R.B., "A Interação Metal-suporte em catalisadores de Paládio-Óxido de Lantânio", Tese de Mestrado, Faculdade de Engenharia Química/UNICAMP, Campinas (1991).
3. Barbier Jr., J.; Marsollier, F. e Duprez, D., *Appl. Catal.*, 90, 11-23 (1992).
4. Monteiro, R.S., "Influência da Preparação e da Concentração de CeO₂ em Catalisadores de Pd/CeO₂/Al₂O₃", Tese de Mestrado, COPPE/UFRJ (1993).
5. Harrison, B., Diwell, A.F. e Hallett, C., *Platinum Metals Rev.*, 32, 2, 73-83 (1988).
6. Yao, H.C. e Yu Yao, Y.F., *J. Catal.*, 86, 254-265 (1984).
7. Le Normand, F.; Barrault, J.; Breault, R.; Hilaire, L. e Kiennemann, A., *J. Phys. Chem.*, 95, 257-269 (1991).
8. Munuera, G.; Fernandez, A. e Gonzalez-Elipe, A.R., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, vol. 71, Elsevier, Amsterdam, 195 (1991).
9. Shyu, J.Z.; Otto, K.; Watkins, W.L.H.; Graham, G.W.; Belitz, R.K. e Gandhi, H.S.; *J.Catal.*, 114, 23-33 (1988).
10. Sass, A.S.; Kusnetsov, A.V.; Shvets, V.A.; Savel'eva, G.A.; Popova, N.M. e Kazanskii, V.B., *Kinet. Catal.*, 1217-1220 (1986).
11. Nunan, J.G.; Robota, H.J.; Cohn, M.J. e Bradley, S.A., *J. Catal.*, 13, 309-324 (1992).

12. Goodman, D.W.; Kiskinova, M., *Surf. Sci.*, 105,1265 (1981).
13. Chuang, S. C.; Goodwin, J.G.; Wender, I., *J. Catal.*, 92, 416 (1985).
14. Lee, G.; Ponec, V., *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 29, 183 (1987).
15. Mross, W. D., *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 25, 591 (1983).
16. Moral, P.; Praliaud, H.; Martin, G.A., *React. Kinet. Catal. Letters*, 34, 1 (1987).
17. Briot, P., "Combustion du Méthane sur Métaux Nobles Supportés", Tese de Doutorado, Université Claude Bernard - Lyon I, Villeurbanne - França (1991).
18. Hoyos Marin, L.J., "Resistance aux Poisons Soufres de Catalyseurs a Base de Palladium en Milieu Oxidant et en Milieu Reducteur", Tese de Doutorado, Université Claude Bernard - Lyon I, Villeurbanne - França (1993).
19. Briot, P. e Primet, M., *Appl. Catal.*, 68, 301-314 (1991).
20. Almeida, M. G., Tese de Doutorado, Université Claude Bernard - Lyon I, Villeurbanne - França (1995).
21. Baldwin, T.R. e Burch, R., *Appl. Catal.*, 66, 337-358 (1990).
22. Baldwin, T.R. e Burch, R., *Appl. Catal.*, 66, 359-381 (1990).
23. Oh, S.E.; Mitchell, P.J. e Siewert, R.M., *J. Catal.*, 132, 287-301 (1991).
24. Laachir, A. - "Etude des Propriétés Redox de Catalytiques de la Cérine - Influence du Rhodium" - Tese de Doutorado - Univ. Claude Bernard - Lyon I, França (1991).
25. Bernal, S.; Botana, F.J.; Laachir, A.; Moral, P.; Martin, G.A. e Perrichon, V., *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, 421, 28 (1991).
26. *Encyclopedia of Chemical Technology - Kirk-Othmer*, John Wiley & Sons, New York (1979).
27. Kiennemann, A.; Breault, R.; Hindermann, J-P. e Laurin, M., *J.Chem. Soc. Faraday Trans.*, 83, 2119-2128 (1987).
28. Oviedo, A.; Rozo, T. G. e Vargas, F.A., *Anais do 12º Simpósio Ibero-americano de Catálise - Rio de Janeiro - Brasil*, 2, 21-30 (1991).
29. Ertl, G.; Lee, S.B. e Weiss, M., *Surf. Sci.*, L711 (1981).
30. Rieck, J. S. e Bell, A.T., *J. Catal.*, 99, 278-292 (1986).
31. McInnes, R. e Van Wormer, M.B., *Chem. Eng.*, 130-135 (sept., 1990).
32. Straitz III, J. F. e Mendoza, V. A., *Chem. Eng.*, EE4-EE8 (nov., 1994).

Capítulo 5:

Conclusões Finais

A motivação deste trabalho foi buscar uma melhor compreensão das interessantes propriedades encontradas no sistema catalítico de conversores automotivos de pós-combustão, mais especificamente, as interações entre o metal nobre e os promotores. Embora este sistema tenha sido objeto de numerosos trabalhos, vários aspectos, tais como a influência da presença de alcalinos e de contaminantes sobre as propriedades oxirredutoras e catalíticas do óxido de cério e a interação do metal nobre com o suporte, necessitam de estudos mais aprofundados.

Este trabalho teve por objetivo o estudo das propriedades do óxido de cério, apresentando diferentes propriedades texturais (alta e baixa área específica) com o intuito, de analisar a interação desse sistema com os aditivos sódio e bário, assim como avaliar sua utilização como suporte para um metal nobre (paládio). Uma parte essencial do estudo foi dedicada à análise das propriedades oxirredutoras destes sistemas catalíticos através do emprego da técnica de TPR convencional, associada a espectrometria de massas, TPR termogravimétrica e magnetismo. As propriedades catalíticas foram avaliadas nas reações de oxidação de alcanos e na conversão do etanol em atmosfera inerte ou oxidante.

Os resultados de TPR obtidos para o óxido de cério puro ou com aditivos revelaram tratar-se de sistemas complexos, devido às inúmeras interações entre o sólido, os aditivos e eventuais contaminantes, dificultando a análise dos perfis de redução. Esse aspecto é mais marcante para o CeO_2 de maior área superficial, cuja calcinação não ultrapassou a temperatura de 450°C , de forma a evitar modificações em sua textura. Assim, o óxido de cério adsorve CO_2 do ar atmosférico e, como consequência, são encontradas diversas espécies carbonato na sua superfície, algumas delas muito estáveis, que podem ocupar sítios ativos, diminuindo a atividade do catalisador. A presença de alcalinos parece favorecer a estabilização dessas espécies, uma vez que se constatou a formação de CO adsorvido, a partir da redução de carbonatos a temperaturas superiores a 600°C , e dessorção do mesmo para temperaturas de aproximadamente 800°C .

Um outro aspecto associado à presença destes contaminantes diz respeito à natureza dos ânions introduzidos durante a etapa de impregnação de aditivos ou de precursores metálicos. Os nitratos se mostraram estáveis, para a maioria dos sólidos estudados, mesmo após calcinação a 450°C , conforme indicaram os resultados de IV. Os alcalinos estabilizam nitidamente as espécies nitratos, que são reduzidas durante a TPR, interferindo nos perfis obtidos.

A introdução de paládio nesses sistemas auxilia na eliminação dos contaminantes, mesmo durante a calcinação realizada a 450°C , como observado para a amostra de Pd suportado em CeO_2 de menor área superficial. Seu espectro de IV, obtido após calcinação, não registrou qualquer banda de nitrato. Os sólidos de maior área superficial, assim como os de menor área, aditivados com sódio, apresentaram uma maior estabilização dos contaminantes, dificultando sua eliminação durante a calcinação. No entanto, pode-se suprimir parcialmente essas espécies, após tratamento a 400°C , sob atmosfera inerte (argônio). As espécies nitrato mais estáveis são eliminadas, em sua maioria, por redução sob H_2 a baixas temperaturas durante a TPR.

Tendo em vista que as reações destes contaminantes durante a TPR pode envolver um consumo adicional de hidrogênio e/ou alteração do sinal do detector, torna-se evidente a dificuldade de se utilizar a técnica de TPR clássica na caracterização desses sistemas. Os resultados obtidos, na ausência ou presença do metal, indicam perfis mal resolvidos, com a presença de picos múltiplos e envolvendo elevados consumos de H_2 . A interpretação dos resultados somente foi possível acoplando-se a TPR à espectrometria de massas, a qual permitiu identificar a formação de diferentes compostos durante a programação de temperatura. Essa associação revelou a complexa interação do óxido de cério com os contaminantes em todos os catalisadores estudados.

A determinação da fração de íons cério reduzidos, em função da temperatura de tratamento, baseou-se em duas técnicas: uma delas magnética, contabilizando diretamente a presença de íons Ce^{3+} (paramagnético), e a outra, a TPO, contabilizando-as através da oxidação desses íons reduzidos durante a TPR. Apesar dos resultados em cada método não poderem ser comparados diretamente entre si, devidos às diferenças no protocolo operacional, ambos levaram a resultados coerentes. Foi observado que o sódio diminui a redutibilidade do CeO_2 , o que pode estar associado a uma diminuição da área específica e de microporos pelo alcalino e/ou a efeitos eletrônicos entre os átomos de sódio e de cério na superfície do catalisador. Este aditivo também originou a formação de espécies oxigênio ativas (peróxidos), conforme indicaram os resultados de ESCA, as quais não foram observadas no caso do óxido de cério puro ou com outros aditivos.

A adição de bário, por outro lado, promove a redução do CeO_2 segundo os resultados da TPO. Este aditivo, aparentemente, atua promovendo uma "limpeza" da superfície do óxido, associando-se aos carbonatos e nitratos, facilitando, assim, a redução do sistema. Efetivamente, carbonatos e nitratos de bário cristalinos foram detectados por DRX nestes sólidos.

A espectrometria de massa associada à TPR permitiu concluir que o pico negativo observado nos perfis de TPR para os sistemas da série C400 é devido, principalmente, a liberação de hidrogênio, proveniente da decomposição de hidretos superficiais do tipo $(Ce-H)^{3+}$.

Para a série C400-Pd, verificou-se que o metal nobre facilita a redução do suporte, cuja importância depende da presença ou não de sódio e da ordem de impregnação do mesmo em relação ao metal. No tocante à redutibilidade do próprio paládio, principalmente na ausência de Na, observou-se que o mesmo se encontra em fraca interação com o suporte, o que leva a redução do metal a temperatura ambiente. Nos sistemas de maior área superficial, os perfis de TPR apresentaram dois picos negativos, também atribuídos à decomposição de hidretos de cério superficiais, porém, um deles, provavelmente, contando com a participação do paládio. A presença de alcalinos, diminui a redutibilidade do sistema e, nitidamente, estabiliza o paládio, como sugere a ausência do pico de redução atribuído ao paládio iônico, que não interage com o suporte, nos perfis de TPR. Além disso, na maioria dos casos, o sódio introduz um pico adicional, a baixas temperaturas, aparentemente relacionado à redução dos nitratos.

Com relação aos testes catalíticos, observaram-se alterações significativas no comportamento do óxido de cério aditivado com alcalino, ou quando utilizado como suporte para o paládio.

O óxido de cério, por si só, mostrou-se ativo na oxidação desidrogenante do etano, apresentado, no entanto, uma maior seletividade a CO_2 do que a eteno, produto desejado. Ao contrário, na oxidação total do metano, apesar de se obter apenas CO_2 como produto, a atividade do CeO_2 foi muito baixa, quase desprezível. A explicação para esse comportamento pode estar, essencialmente, na maior estabilidade da molécula de metano, quando comparada com a de etano. Na transformação do etanol em atmosfera inerte, os resultados levam a crer que as características ácidas da superfície do CeO_2 predominam, ocorrendo, essencialmente, a desidratação do álcool (formação de eteno). Em condições oxidantes, a atividade aumenta e a distribuição de produtos foi completamente modificada, prevalecendo as reações de desidrogenação (formação de acetaldeído) e oxidação total a CO_2 .

Cabe ressaltar que os catalisadores preparados com o suporte de menor área específica (C850), são mais ativos que os de maior área (C400), quando as atividades são comparadas em termos de unidade de área superficial dos mesmos. Este resultado é interpretado com base no menor teor de espécies residuais na superfície do sólido C850, liberando os sítios ativos.

Em presença de paládio, as propriedades catalíticas do CeO_2 foram nitidamente modificadas. No caso da oxidação do metano, a atividade do catalisador Pd- CeO_2 foi superior às obtidas com catalisadores tradicionais do tipo Pd- Al_2O_3 e Pd- SiO_2 . Neste caso, porém, o envelhecimento do catalisador Pd- CeO_2 sob condições reacionais, não promove um aumento de sua atividade, como observado para Pd- Al_2O_3 . Na reação de transformação do etanol em atmosfera inerte, o sólido Pd- CeO_2 não levou à formação de eteno, mesmo a temperaturas de reação de 300°C . Obteve-se, nesse caso, produtos de desidrogenação, como o acetaldeído, e de decomposição, como o CH_4 e o CO . Com Pd, a reação deve ocorrer sobre a fase metálica, com pouca influência do suporte sobre a atividade e a distribuição dos produtos. Houve também um nítido aumento de atividade nas reações de oxidação do etanol (atmosfera oxidante) em sistemas Pd- CeO_2 , onde a oxidação parcial do etanol levou à formação de acetaldeído e CO , além do CO_2 .

A introdução de sódio nos sistemas estudados influenciou o comportamento catalítico, tendo-se observado uma queda brusca da atividade para a maior parte das reações estudadas, particularmente nos sistemas contendo paládio, onde o sódio se revelou atuar como um inibidor. Na ausência de metal, a introdução de sódio no CeO_2 promoveu a formação de eteno (em detrimento ao CO_2), na reação de oxidação desidrogenante do etano, tornando-se um catalisador comparável aos mais efetivos, apesar da considerável queda de atividade observada.

A amostra C850-Pd apresenta uma menor atividade quando comparada com a amostra de alta área, C400-Pd. É provável que isso reflita uma alteração na dispersão do paládio quando há modificação da área do suporte. Provavelmente, no caso das amostras C850, esse parâmetro é minimizado em função de sua baixa área superficial. Infelizmente, devido aos vários argumentos discutidos no capítulo-1 (item 3.2) sobre as dificuldades na determinação da dispersão do metal em CeO_2 , não foi possível sua determinação experimental.

Anexo 1:

*Determinação do Grau de Redução do
Óxido de Cério com Balança Magnética*

DETERMINAÇÃO DO GRAU DE REDUÇÃO DO ÓXIDO DE CÉRIO COM BALANÇA MAGNÉTICA

Um esquema da montagem experimental é devidamente descrito na referência [1]. A figura AI-1 apresenta um esquema simplificado da balança de Faraday. A amostra é disposta no interior de uma cápsula (tipo cesta), presa num fio de quartzo suspenso no travessão da microbalança. De forma a proporcionar um melhor escoamento dos gases durante os tratamentos sob fluxo de reagentes, o fundo da cápsula é constituído de lã de quartzo, apoiado sobre uma base com formato de cruz. Uma bomba iônica garante uma pressão inferior à 10^{-7} Torr sem a necessidade de aquecimento do sistema. Um espectrômetro de massa quadripolar permite a análise das moléculas termodessorvidas à vácuo. A sensibilidade da microbalança é de $3\mu\text{g}$.

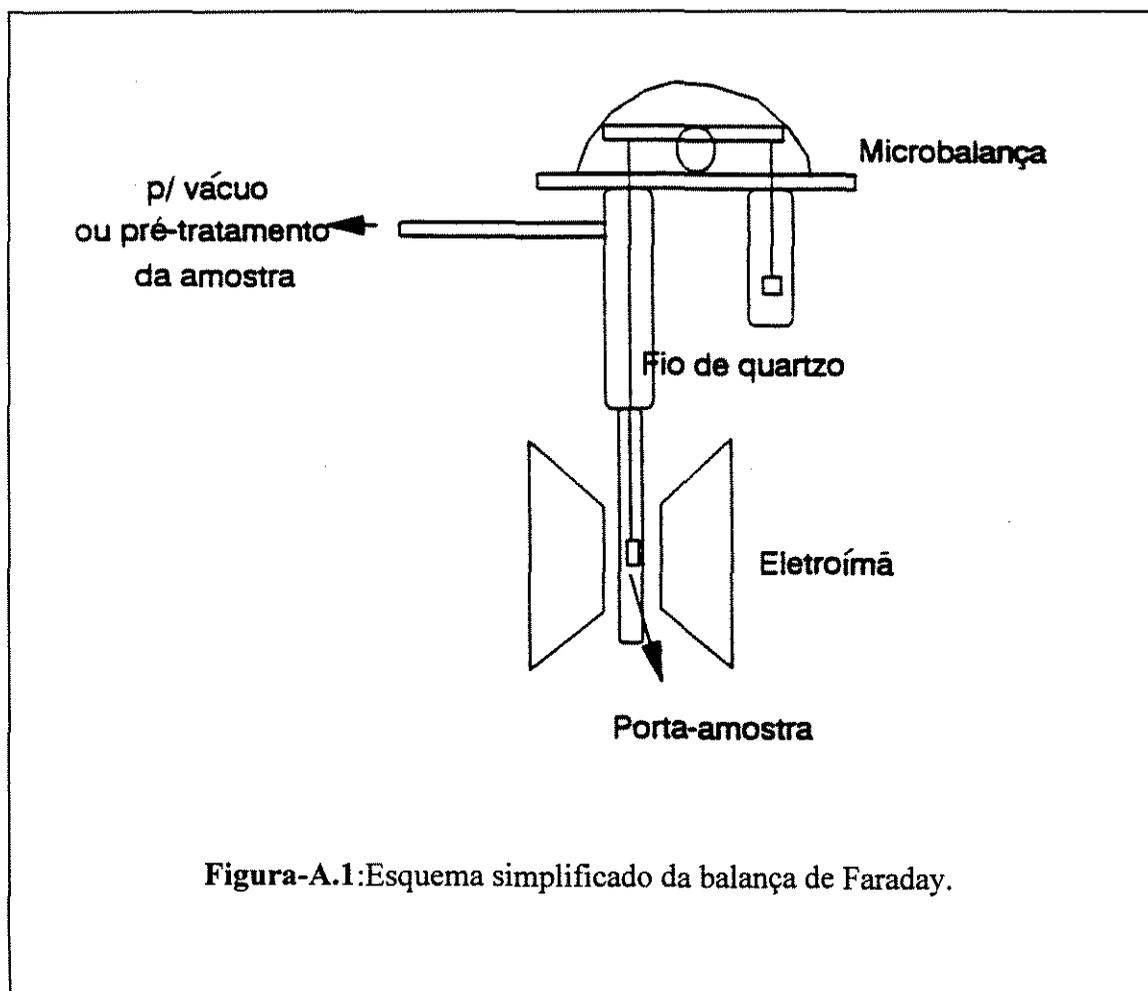


Figura-A.1:Esquema simplificado da balança de Faraday.

Trabalhou-se num campo magnético de até 6060 Oe (Oersted). A calibração do gradiente do campo ao longo do eixo z, $H \cdot dH/dz$, foi determinada com mercúriotiocianato de cobalto ($\text{HgCo}(\text{SCN})_4$) ($\chi = 16,38 \cdot 10^{-6}$ cgs g^{-1} à 21°C).

A cápsula é feita em sílica de alta pureza e sua contribuição na força medida é avaliada realizando-se um experimento em branco, ou seja, com ela vazia. Esse valor é sempre subtraído dos valores de força medidos para as amostras e para o padrão.

Assim, o procedimento experimental consiste em medir a força indicada pela microbalança para cada campo magnético selecionado. A determinação da susceptibilidade magnética é possível utilizando-se os dados obtidos com o padrão, pela relação:

$$\chi = \frac{m_0 \cdot \chi_0}{f_0} \cdot \frac{f}{m}$$

onde m_0 , χ_0 e f_0 são, respectivamente, a massa, a susceptibilidade e a força medida no ensaio com o padrão e m é a massa da amostra em estudo.

De forma a quantificar a contribuição das impurezas ferromagnéticas eventualmente presentes, os valores de χ , obtidos para vários campos magnéticos, são utilizados na construção de um gráfico de χ em função de $1/H$ pois,

$$\chi = \chi_\infty + \frac{\sigma}{H}$$

onde σ é a magnetização específica de possíveis impurezas ferromagnéticas presentes. Assim, é possível obter-se apenas o valor da susceptibilidade paramagnética por extrapolação ao campo infinito (χ_∞). Esse valor será o utilizado no cálculo da concentração de íons Ce^{3+} .

Para se calcular a porcentagem de redução do CeO_2 à partir da quantidade de Ce^{3+} , é necessário conhecer-se as características magnéticas das amostras parcialmente reduzidas, ou seja, se elas são magneticamente estáveis [2]. A figura AI-2 apresenta a variação da susceptibilidade magnética em função de $1/H$ obtido à 21°C, para C400-H e C400-Na. Os pontos experimentais seguem uma reta de acordo com a equação anterior.

Foi observado experimentalmente que no domínio entre 20 e 700°C, a susceptibilidade magnética das amostras C400-H e C400-Na obedece à lei de Curie-Weiss:

$$\chi = \frac{C}{T} - \theta$$

onde T é a temperatura em K e θ é a constante de Weiss. C , a constante de Curie, está ligada ao valor de μ , o momento magnético de Ce^{3+} (2,5 magneton de Bohr) pela relação:

$$C = \frac{0,125\mu^2}{M}$$

onde M é o peso molecular de $\text{CeO}_{1,5}$.

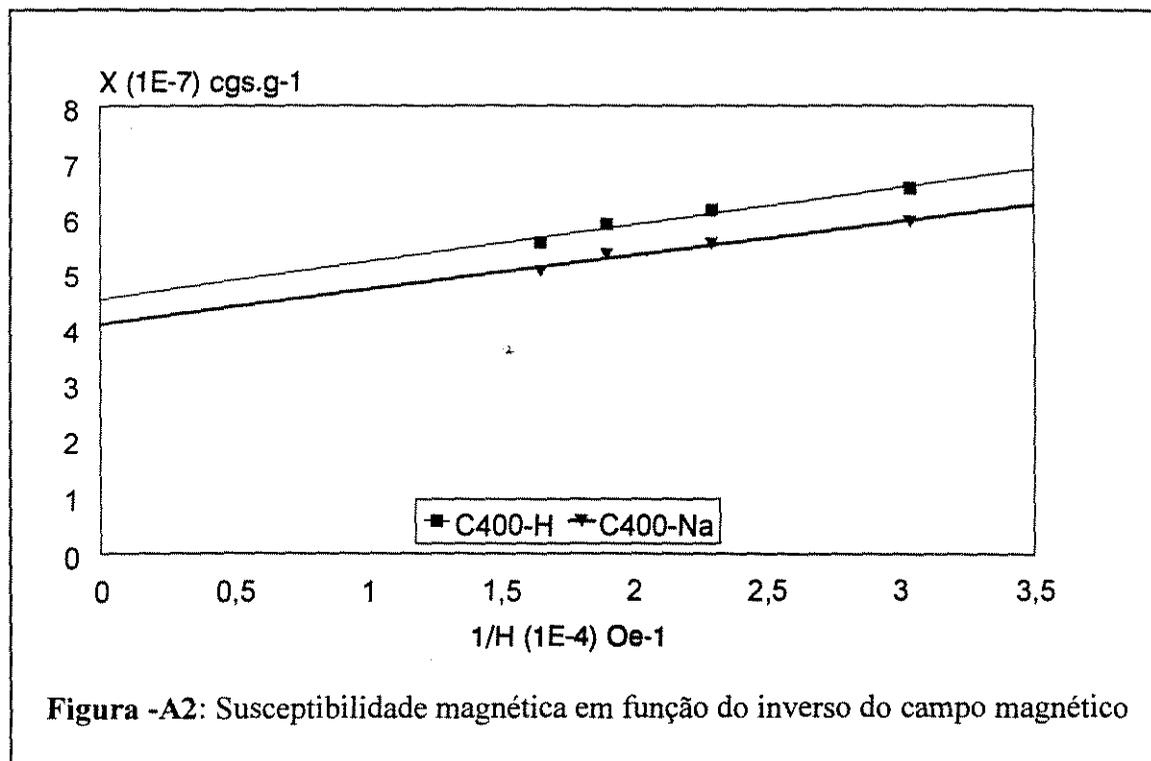


Figura -A2: Susceptibilidade magnética em função do inverso do campo magnético

Laachir [3], que trabalhou com C400, obteve as constantes da equação de Curie-Weiss através de dados experimentais, chegando à relação:

$$\chi = \frac{4,8 \cdot 10^{-3}}{T + 160}$$

que permite calcular a susceptibilidade magnética de Ce_2O_3 para temperaturas entre 21 e 750° C. À temperatura ambiente obtém-se $\chi_{\text{Ce}_2\text{O}_3} = 10,6 \cdot 10^{-6}$ u.e.m.CGS g^{-1} . Assim, para um óxido de cério parcialmente reduzido, com uma susceptibilidade medida à 21°C (χ_{21}), a taxa de redução pode ser calculada pela relação $\chi_{21}/10,6 \cdot 10^{-6}$.

Referências Bibliográficas

1. Perrichon, V.; Candy, J.P. e Fouilloux, P., in *Progress in Vacuum Microbalance Technique*, C. Eyroud e M. Escoubes eds., Heyden e Son, London, 3, 18 (1976).
2. Candy, J.P. e Perrichon, V., *J. Catal.*, 89, 93-99 (1984).
3. Laachir, A. - "Etude des Propriétés Rédox et Catalytiques de la Cerine - Influence du Rhodium" - Tese de Doutorado - Univ. Claude Bernard - Lyon I, França (1991).