Universidade de São Paulo
Interunidades em Ciência e Engenharia de Materiais

*Catalisadores de cobre suportados sobre óxidos mistos $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$
preparados pelo método sol-gel: caracterizações físico-químicas e teste
catalítico – conversão do metanol*

Maria Suzana Prata Vieira Francisco

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação
da Área Interunidades em Ciência e Engenharia de Materiais,
da Universidade de São Paulo,
para obtenção do título de Doutor
em Ciência e Engenharia de Materiais

USP/IFSC/SBI

8-2-001387

04

Orientador: Prof. Dr. Ariovaldo de O. Florentino

São Carlos

2001

Francisco, Maria Suzana Prativiera

Catalisadores de cobre suportados sobre óxido misto $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ preparados pelo método sol-gel: caracterizações físico-químicas e teste catalítico – conversão do metanol. São Carlos, 2001. 133 p.

Tese (Doutorado) - Instituto de Física de São Carlos, 2001.

Orientador: Ariovaldo de Oliveira Florentino

**1. Catalisadores. 2. Caracterização. 3. Oxidação do metanol
I. Título**

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

Ciência e Engenharia de Materiais

Caixa Postal 369 – CEP 13560-970 - São Carlos-SP – Brasil

Tel: (0xx16) 2739589/ Fax: (0xx16) 2739777

E-mail: erica@if.sc.usp.br

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE DOUTORADO DE
MARIA SUZANA PRATAVIERA FRANCISCO,
APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO INTERUNIDADES
EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS, DA UNIVERSIDADE DE SÃO
PAULO, EM 03/05/2001.

COMISSÃO JULGADORA:

Prof. Dr. ARIOVALDO DE OLIVEIRA FLORENTINO – UNESP/Botucatu (Orientador)

Profa. Dra. ELISABETE MOREIRA ASSAF – IQSC/USP

Prof. Dr. DILSON CARDOSO – UFSCar

Prof. Dr. JOSÉ PEDRO SERRA VALENTE – UNESP/Botucatu

Prof. Dr. VALMOR ROBERTO MASTELARO – IFSC/USP

Curriculum Vitae: Maria Suzana Prata Vieira Francisco

FORMAÇÃO ACADÊMICA

- Doutorado

Título: Catalisadores de cobre suportados sobre óxido misto $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ preparado pelo método sol-gel: caracterizações físico-químicas e teste catalítico – conversão do metanol

Área de concentração: Ciência e Engenharia de Materiais – Interunidades

Instituição: Instituto de Física de São Carlos (IFSC) - Departamento de Física e Ciências dos Materiais (DFCM) - Universidade de São Paulo (USP)

Orientador: Prof. Dr. Ariovaldo de Oliveira Florentino

Bolsa recebida: CNPq – nº 141261/1997-8

Período: março de 1997 a maio de 2001.

- Mestrado

Título: Estudos espectroscópicos de mecanismos de sorção e reação do herbicida 2,4-D com substâncias húmicas

Área de concentração: Física Aplicada

Instituição: Instituto de Física de São Carlos (IFSC) - Departamento de Física e Ciências dos Materiais (DFCM) - Universidade de São Paulo (USP)

Orientador: Dr. Ladislau Martin Neto

Bolsa recebida: CNPq

Período: fevereiro de 1994 a dezembro de 1996.

- Bacharelado e Licenciatura em Física

Instituição: Instituto de Física e Química de São Carlos (IFQSC) - Departamento de Física e Ciências dos Materiais (DFCM) – Universidade de São Paulo (USP)

Período: Março de 1989 a dezembro de 1993.

PUBLICAÇÃO EM REVISTA COM ARBITRAGEM

M.S.P. Francisco, P.A.P. Nascente, V.R. Mastelaro, and A.O. Florentino, "XPS, XAS, AND XRD Characterization of CuO-TiO₂-CeO₂ Catalyst System", *J. Vac. Sci. Technol. A* 19(4), Jul/Aug 2001, AIP ID# 042104JVA.

M.S.P. Francisco, V.R. Mastelaro, A.O. Florentino and D. Bazin, "Structural Study of Copper Oxide Supported on a Ceria-Modified Titania Catalyst System", aceito para publicação na *Topics in Catalysis*, "guest editor" Kiyitaka Asakura, CRC Hokkaido University, Kita-ku Sapporo.

Maria Suzana P. Francisco, Valmor R. Mastelaro, Pedro Augusto P. Nascente, Ariovaldo O. Florentino, "Activity and Characterization by XPS, HR-TEM, Raman Spectroscopy, and BET Surface Area of CuO/CeO₂-TiO₂ Catalysts", submetido para *J. Phys. Chem. B*, Manuscript Number JP0109675.

M.S.P. Francisco, V.R. Mastelaro, and A.O. Florentino, "The Inhibition of Anatase-Rutile Phase Transformation with the addition of Ceria to TiO₂-CuO", a ser submetido para *Chem. Mater.*.

PUBLICAÇÃO EM CONGRESSOS E REVISTAS DE DIVULGAÇÃO

M.S.P. Francisco and V.R. Mastelaro, "Copper Catalysts Characterized by HR-TEM, Raman Spectroscopy, and BET Surface Area", *Activity Report – Laboratório Nacional de Luz Sincrotron - 2000*, Campinas – SP.

M.S.P. Francisco, P.A.P. Nascente, V.R. Mastelaro, and A.O. Florentino, "Correlation Between Catalytic Test and Characterization of CuO-TiO₂ catalytic system modified by cerium oxide", *3rd Brazilian-German Workshop on Applied Surface Science*, Santa Catarina - PR, Março/2001.

M.S.P. Francisco, P.A.P. Nascente, V.R. Mastelaro, and A.O. Florentino, "Characterization of CuO-TiO₂-CeO₂ Catalysts by XRD, XPS, and XAS", *Inter-American Workshop on Synchrotron Radiation for Research and Symposium on Nanotechnologies*, Campinas - SP, Poster session, page 95, Feb./2001.

Francisco, M.S.P., Florentino, A.O., Rodella, C.B. e Mastelaro, V.R., "Efeito da adição de céria no sistema catalítico CuO-TiO₂: análises textural e estrutural", Livro de resumos da **X Reunião Anual de Usuários 2001 - Laboratório Nacional de Luz Síncrotron**, Campinas – SP, *Poster session 7, page 120*, Fev./2001.

Maria Suzana Prata Vieira. Francisco, Ariovaldo Oliveira Florentino e Valmor Roberto Mastelaro, "Caracterização por DRX, TEM e Adsorção de N₂ à 77K de Catalisadores de cobre suportados em CeO₂/TiO₂ obtido pelo método sol-gel", Livro de resumos do **III Simpósio Interunidades de Ciência e Engenharia de Materiais - USP**, São Carlos – SP, p. 124, Nov./2000.

Maria Suzana Prata Vieira. Francisco, Ariovaldo Oliveira Florentino e Valmor Roberto Mastelaro, "The influence of ceria addition in the structure of CuO-TiO₂ catalyst: correlation between XAS and XRD studies", Proceedings of **VII Seminário Latino-Americano de Análises por técnicas de Raios-X**, São Pedro – SP, Nov./2000.

Francisco, M.S.P., Florentino, A.O. and Mastelaro, V.R., "XPS and XRD Characterization of CuO-TiO₂-CeO₂ Catalyst System", Anais do **47th International Symposium: Vacuum, Thin Films, Surface/Interface and Processing**, Boston, Massachusetts / EUA, *Abstract Number nº 666*, Out./2000.

Francisco, M.S.P., P.A.P. Nascente, Mastelaro, V.R. and Florentino, A.O., "XAS Study of CuO-TiO₂-CeO₂ Catalysts System", Anais do **The 11th CRC International Symposium on Frontier of XAFS Spectroscopy and its Applications to Catalysts and Interface**, Hokkaido University, Sapporo - Hokkaido / Japão, *Poster session 5, page 17*, Agosto/2000.

Francisco, M.S.P., Mastelaro, V.R., Saeki, M.J. e Florentino, A.O., "Catalisadores de cobre suportados em CeO₂/TiO₂ obtido pelo método sol-gel: caracterização textural e estrutural", Anais da **23^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química**, Poços de Caldas – MG, QM-143, Maio/2000.

Maria Suzana P. Francisco, Valmor R. Mastelaro, Ariovaldo O. Florentino e Pedro A.P. Nascente, "Caracterização catalisadores de cobre por XPS e XAS", Anais da **XXIII Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada**, São Lorenzo – MG, p. 361, Maio/2000.

Francisco, M.S.P., Florentino, A.O. e Mastelaro, V.R., "Catalisadores de cobre suportados: reforma do metanol", Livro de resumos da **X Reunião Anual de Usuários 2000 - Laboratório Nacional de Luz Síncrotron**, Campinas – SP, nº 6.5, p. 111, Fev./2000.

Francisco, M.S.P., Florentino, A.O. and Mastelaro, V.R., "XAS studies of copper catalysts: methanol oxidation", Anais do **Activity Report – Laboratório Nacional de Luz Síncrotron - 1999**, Campinas – SP.

Maria Suzana Prativiera. Francisco, Ariovaldo Oliveira Florentino, Margarida Juri Saeki e Valmor Roberto Mastelaro, "Catalisadores de cobre suportados: reforma do metanol", Livro de resumos do **II Simpósio Interunidades de Ciência e Engenharia de Materiais - USP**, São Carlos – SP, p. 124, Nov./1999.

Maria Suzana Prativiera. Francisco e Ariovaldo O. Florentino, "Catalisadores de cobre suportados: desidrogenação do metanol para formiato de metila", Livro de resumos do **I Simpósio Interunidades de Ciência e Engenharia de Materiais - USP**, São Carlos – SP, p. 36, Set./1998.

Francisco, M.S.P., Vieira, E.M., Martin-Neto, L., "Estudos Espectroscópicos da Interação do Herbicida 2,4-D com o Ácido Húmico", Anais do **I Simpósio Nacional de Instrumentação Agropecuária - EMBRAPA/CNPDIA**, São Carlos – SP, Nov./1996.

Maria Suzana P. Francisco, Eni Mari Vieira, Ladislau Martin Neto, "Estudos Espectroscópicos da Interação do Herbicida 2,4-D com o Ácido Húmico", Anais do **I Encontro Brasileiro sobre Substâncias Húmicas**, Belém – PA, p. 17, Out./1996.

Maria Suzana P. Francisco, Eni Vieira, Ladislau Martin Neto, "A Interação do Herbicida 2,4-D com Ácido Húmico: um Estudo Espectroscópico", Anais do **XIX Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada**, Águas de Lindóia – SP, Set./1996.

Francisco, M.S.P., Vieira, E.M., Martin-Neto, L., "A Interação do Herbicida 2,4-D com o Ácido Húmico", CD-Rom do **XIII Congresso Latino Americano de Ciência do Solo - "Solo-Suelo"**, Águas de Lindóia - SP, Agosto/1996.

Maria Suzana P. Francisco, Eni Maria Vieira, Ladislau Martin Neto, "Mechanisms of Reaction Between 2,4-D and Tropical Humic Acid: a Spectroscopy Study", Anais da **Conference on Environmetrics in Brazil**, São Paulo – SP, p. J9, Jul./1996.

Maria Suzana P. Francisco, Eni Maria Vieira, Ladislau Martin Neto, "Interação do Herbicida 2,4-D com Constituintes do Solo: um Estudo Espectroscópico", Anais do **XXV Congresso de Ciência do Solo**, Viçosa – MG, p. 2396, vol. IV, Jul./1995.

PARTICIPAÇÃO EM CONGRESSOS/REUNIÕES

Inter-American Workshop on Synchrotron Radiation for Research and Symposium on Nanotechnologies, Campinas - SP, Feb./2001.

XI Reunião Anual de Usuários 2001 - Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, Campinas – SP, Fev./2001.

III Simpósio Interunidades de Ciência e Engenharia de Materiais - USP, São Carlos – SP, Nov./2000.

VII Seminário Latino-Americano de Análises por técnicas de Raios-X, São Pedro – SP, Nov./2000.

23ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Poços de Caldas – MG, Maio/2000.

XXIII Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, São Lorenço – MG, Maio/2000.

X Reunião Anual de Usuários 2000 - Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, Campinas – SP, Fev./2000.

II Simpósio Interunidades de Ciência e Engenharia de Materiais, São Carlos – SP, Nov./1999.

I Simpósio Interunidades de Ciência e Engenharia de Materiais, São Carlos – SP, Set./1998.

I Simpósio Nacional de Instrumentação Agropecuária - EMBRAPA/CNPDI, São Carlos – SP, Nov./1996.

XIII Congresso Latino Americano de Ciência do Solo - "Solo-Suelo", Águas de Lindóia – SP, Agosto/1996.

Conference on Environmetrics in Brazil, São Paulo – SP, Julho/1996.

XXV Congresso de Ciência do Solo, Viçosa – MG, Julho/1995.

PROJETOS APROVADOS

- **Título:** Caracterização de catalisadores CuO-TiO₂-CeO₂ por XAS (Espectroscopia de Absorção de Raio-X)

Participantes: Maria Suzana Prativiera Francisco, Valmor Roberto Mastelaro, Ariovaldo de Oliveira Florentino

Finalidade: Utilização da linha de luz XAS – Laboratório Nacional de Luz Síncrotron – Campinas – SP

Número: XAS- 724/2000 - **Data:** Março/2001 e

Número: XAS- 417/98 - **Data:** Maio/1998

- **Título:** Estudo de superfícies, interfaces e filmes finos de ligas e óxidos metálicos por XPS (Espectroscopia Fotoeletrônica de Raio-X)

Sub-Título: Análise de superfícies por espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS) de catalisadores de cobre suportados

Participantes: Maria Suzana Prativiera Francisco, Pedro Augusto Nascente, Valmor Roberto Mastelaro, Ariovaldo de Oliveira Florentino

Finalidade: Utilização do equipamento espectrômetro de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) - CCDM – UFScar – São Carlos – SP

Agência: FAPESP – **Processo nº:** 1998/15543-8 - **Data:** Julho de 1998

PARTICIPAÇÃO EM CURSOS

Curso “Análisis Térmico de Catalizadores y Precursores”

Realizado por Dr. Rafael Lopes Cordero do Centro de Investigaciones del Petróleo, CEINPET, Havana, Cuba, na Universidade Federal de São Carlos.

Data: 31 de janeiro a 02 de fevereiro de 2001 – **Duração:** 12 horas.

Curso “Catálise Enzimática”

Realizado pelos Prof. Drs. Paulo Moran, José Augusto Rodrigues e Ulf Schuchardt da Universidade Estadual de Campinas, durante a 23ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Poços de Caldas, MG.

Data: 23 a 25 de maio de 2000 – **Duração:** 6 horas.

Curso “Heterogeneous Catalysis”

Realizado pelo Dr. Younes Bem Taarit – CNRS, Villeurbanne, França, na Universidade Federal de São Carlos

Data: 14 a 18 de fevereiro de 2000 – Duração: 30 horas.

Curso “Espectroscopia de Adsorção de Raios-X”

Realizado pelo Dr. Hélio Tolentino no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), Campinas, SP.

Data: 23 a 27 de agosto de 1999 - Duração: 27 horas.

Curso “Tópicos especiais em catálise heterogênea: espectroscopia no infravermelho e Raman aplicada à catálise”

Realizado pelo Prof. Dr. Alberto Julio Marchi da Universidade de Santa Fé, Argentina, na Universidade Federal de São Carlos.

Data: 1º semestre de 1999- Duração: 30 horas.

Curso Internacional de Substâncias Húmicas do Solo e de outras Fontes Naturais e Artificiais

Realizado pelo Prof. Dr. Nicola Senesi da Università di Bari, Itália, na EMBRAPA/CNPDI, São Carlos, SP.

Data: 10 de outubro de 1996 - Duração: 8 horas.

Dedico

Aos meus pais ♥ Maria Eunice e Adilson

Aos meus irmãos 👤 Maria Silvia, Maria Simone e Cláudio José

Aos meus sobrinhos 🧑 Marina, Cláudio, Rafael, Yohana, Gabriela e Carolina

Ao meu futuro ☯️ Júlio César

Agradecimentos

Ao Prof. Ariovaldo pelo projeto, confiança na sua execução e auxílios.

Ao Prof. Valmor Roberto Mastelaro (UFSC-USP) pela colaboração com o trabalho não somente pelas valiosas discussões, mas também pelo direcionamento em certos momentos, pelas suas idas ao LCLS e congressos no exterior.

Ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LCLS), onde foram realizadas as medidas de XAS. A Simone, técnica do Laboratório de Química do LCLS.

Ao animado pessoal do Laboratório de Microscopia Eletrônica do LCLS: Daniel Ugarte, Paulinho, Sidney e Varley, que com muita paciência me ensinaram a utilizar o Microscópio Eletrônico de Transmissão.

Ao Pedro Nascente pelas medidas realizadas de XPS no seu laboratório (CCDM - DEMA – UFSCar) e aos congressos (no Brasil e no exterior) que participou.

A Diva (Laboratório de Radioquímica e Química Ambiental – IQSC – USP) que prontamente e muito gentilmente emprestou a coluna cromatográfica, indispensável na realização dos testes catalíticos.

Ao Evaldo do Grupo de Propriedades Óticas do Instituto de Física da Unicamp que amavelmente cedeu o equipamento de Espectroscopia Raman e auxiliou na execução das medidas.

Ao Grupo de Catálise do Departamento de Engenharia Química da UFSCar por disponibilizarem o equipamento de TPR.

As minhas amigas bibliotecárias do UFSC-USP, Sibely, Mara, Neuza, Betânia, Célia, Cristina e Natalina.

Aos amigos de longa data, dos quais sentirei muita falta: Henrique, Nalva, Cristiane, Cláudia, L. Maria, Antenor, Klauss, João Vitor, Caio, Jayme, René, Iná, Eliza, Rodrigo e

vários outros. Ao amigo Geraldo pelas longas conversas de apoio, conselhos e principalmente sobre a vida, as risadas eram ótimas.

Aos meus pais imensamente queridos, pela satisfação que sempre demonstraram com minhas realizações, as quais sem eles, eu teria tido um caminho muito mais árduo. A minha irmã muito querida, Sílvia que desde pequenina me dava mão para que pudesse fechar os olhos sem ver “bruxinhas” e que me deu apoio e luz nos momentos difíceis que sempre passamos.

Ao Julinho (o Lindinho!) que trouxe mais paz, tranquilidade, amor e família, a harmonia tão necessária para que prosseguamos com sucesso a vida, incluindo para escrever todo este texto!

As agências de fomento CNPq, Fapesp e Fundunesp pelos auxílios financeiros.

Sumário

<u>Lista de figuras</u>	<i>i</i>
<u>Lista de tabelas</u>	<i>viii</i>
<u>Resumo</u>	<i>x</i>
<u>Abstract</u>	<i>xi</i>
<u>Capítulo I: Introdução</u>	1
I.1. Aspectos gerais.....	1
I.2. Catalisadores de cobre suportados.....	2
I.3. Método sol-gel.....	7
I.3.1. Vantagens do método sol-gel na preparação de Catalisadores suportados.....	7
I.3.2. Mecanismos de reações do método sol-gel.....	8
<u>Capítulo II: Materiais e métodos</u>	11
II.1. Método de preparação das soluções precursoras..... dos óxidos – Método sol-gel	11
II.2. Caracterização textural por adsorção de N ₂	13
II.3. Difractometria de raios-X.....	13

II.4. Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução.....	14
(HR-TEM)	
II.5. Espectroscopia de absorção de raios-X (XAS).....	14
II.6. Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS).....	15
II.7. Teste catalítico – Conversão do metanol.....	16
II.7.1. Equipamentos e parâmetros utilizados.....	16
II.7.2. Pré-tratamento com fluxo de H ₂ –.....	18
Redução à temperatura programada (TPR)	

Capítulo III: Resultados e discussão.....19

III.1. Análise textural.....	19
III.1.1. Área superficial específica – S _{BET}	19
III.1.1.a. Dependência com a temperatura de calcinação.....	19
e teor de cério das amostras	
III.1.1.b. Dependência com o teor de cério no suporte.....	21
III.1.1.c. Dependência com teor de cobre nos catalisadores.....	21
III.1.2. Isotermas de Adsorção de N ₂	22
III.1.3. Histerese das isotermas de adsorção de N ₂	23
III.1.4. Distribuição do ralo de poros.....	28
III.1.4.a Dependência do raio de poro com a temperatura.....	28
de calcinação e com o teor de cério do suporte	
III.1.4.b. Dependência do raio de poro com.....	29
o teor de cério do suporte	
III.1.4.c. Dependência do raio de poro com.....	30
o teor de cobre do catalisador	
III.1.5. Síntese dos resultados – Análise textural.....	35
III.2. Difração de raios-X.....	36
III.2.1. Dependência com o teor de cério e de cobre no suporte.....	36
e a temperatura de calcinação	

III.2.2. Dependência com o teor de cério e de cobre no suporte.....	45
III.2.3. Síntese dos resultados – DRX.....	46
III.3. Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução.....	47
(HR-TEM)	
III.4. Absorção de raios-X (XAS).....	55
III.4.1. Borda K do Ti – XANES.....	55
III.4.2. Borda L _{III} do Ce – XANES/EXAFS.....	60
III.4.3. Borda K do Cu – XANES/EXAFS.....	64
III.4.4. Síntese dos resultados – XAS.....	68
III.5. Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS).....	69
III.5.1. Investigação da valência dos componentes superficiais -.....	69
Dependência com o teor de cério no suporte dos catalisadores contendo 9% de cobre	
• Espectros de XPS do nível 2p do Ti.....	70
• Espectros de XPS do nível 3d do Ce.....	72
• Espectros de XPS do nível 2p do Cu.....	76
• Discussão sobre a investigação das valências e.....	77
espécies dos componentes superficiais dos catalisadores	
III.5.2. Investigação da composição superficial dos Catalisadores.....	80
III.5.2.a. Dependência com o teor de cério no suporte.....	80
III.5.2.b. Dependência com o teor de cério dos.....	82
catalisadores contendo 9% de cobre	
III.5.2.c. Investigação da composição superficial dos catalisadores –.....	84
Dependência com teor de cobre no suporte Ce _{0,10} Ti _{0,90} O ₂	
III.5.2.d. Dependência com a temperatura de calcinação.....	85
do catalisador Ce _{0,09} Ti _{0,82} O _{1,91} Cu _{0,09}	
III.5.3. Síntese dos resultados – XPS.....	87

III.6. Teste catalítico – Conversão do metanol.....	88
III.6.1. Conversão do metanol em função da temperatura de reação -.....	88
Dependência com o teor de cério no suporte dos catalisadores contendo 9% de cobre	
III.6.2. Conversão do metanol em função da temperatura de reação -.....	91
Dependência com teor de cobre no suporte $Ce_{0,10}Ti_{0,90}O_2$	
III.6.3. Conversão do metanol em função da temperatura de reação -.....	93
Dependência com a temperatura de calcinação do catalisador $Ce_{0,09}Ti_{0,82}O_{1,91}Cu_{0,09}$	
III.6.4. Seletividade da reação de conversão do metanol pelos.....	94
catalisadores $Ce_{0,09}Ti_{0,82}O_{1,91}Cu_{0,09}$ e $Ce_{0,27}Ti_{0,64}O_{1,91}Cu_{0,09}$	
 <u>Capítulo IV: Conclusões</u>	96
 <u>Referências bibliográficas</u>	97
 <u>Anexo I: Métodos experimentais de caracterização –</u>	102
<u>Princípios básicos</u>	
AI.1. Caracterização textural.....	102
AI.2. Difração de raios-X (DRX).....	108
AI.3. Microscopia eletrônica de transmissão (TEM).....	112
AI.5. Espectroscopia de absorção de raios-X (XAS).....	115
AI.6. Espectroscopia fotoeletrônica de raios-X (XPS).....	124
 <u>Referências bibliográficas</u>	128
 <u>Anexo II: Mecanismos de formação do formiato de metila -</u>	130
<u>Funções catalíticas do cobre e metais do grupo VIII</u>	
 <u>Referências bibliográficas</u>	133

Lista de figuras

Figura 1: Esquema da energia envolvida nos diferentes estados do sistema em um meio reacional catalítico.....	1
Figura 2: Dispersão do metal sobre suporte de óxido através dos processos: impregnação e sol-gel.	8
Figura 3: Esquema simplificado das reações químicas envolvidas no processo sol-gel.....	9
Figura 4: Evolução da gelatinização com o aumento da fração de microgel [44].....	10
Figura 5: Esquema do método de preparação dos catalisadores de cobre suportados sobre $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$	12
Figura 6: Fluxograma da unidade catalítica. (A) saturador, (B) banho-maria, (C) forno elétrico, (D) reator catalítico e G.C.....	16
Figura 7: Conversão do metanol em função do tempo de reação obtida para o catalisador $\text{Ce}_{0,09}\text{Ti}_{0,82}\text{O}_{1,91}\text{Cu}_{0,09}$ calcinado a 450°C , sendo a temperatura de reação igual a 280°C	17
Figura 8: Curva de H_2 -TPR do catalisador $\text{Ce}_{0,09}\text{Ti}_{0,82}\text{O}_{1,91}\text{Cu}_{0,09}$ calcinado a 450°C . Condições da análise: massa = 100mg, $10^\circ\text{C}/\text{min}$, fluxo 50 ml/min (5%vol. H_2 em N_2).	18
Figura 9: Efeito do teor de cério e da temperatura de calcinação na área BET dos suportes $\text{Ce}_x\text{Ti}_y\text{O}_2$	20
Figura 10: Efeito do teor de cério e da temperatura de calcinação na áreaBET dos catalisadores $\text{Ce}_x\text{Ti}_y\text{O}_{1,91}\text{Cu}_{0,09}$	20

Figura 11: Efeito do teor de cério e de cobre na área BET.....	22
dos catalisadores $\text{Ce}_x\text{Ti}_y\text{O}_{1,91}\text{Cu}_{0,09}$ calcinados a 450°C.	
Figura 12: Isotermas de adsorção de N_2 dos suportes $\text{Ce}_x\text{Ti}_y\text{O}_2$ calcinados a 290°C.....	24
Figura 13: Isotermas de adsorção de N_2 dos suportes $\text{Ce}_x\text{Ti}_y\text{O}_2$ calcinados a 450°C.....	25
Figura 14: Isotermas de adsorção de N_2 dos catalisadores $\text{Ce}_x\text{Ti}_y\text{O}_{1,91}\text{Cu}_{0,09}$ calcinados a 450°C.....	26
Figura 15: Isotermas de adsorção de N_2 dos catalisadores $\text{Ce}_x\text{Ti}_y\text{O}_{1,82}\text{Cu}_{0,18}$ calcinados a 450°C.	27
Figura 16: Isotermas de adsorção de N_2 dos suportes $\text{Ce}_x\text{Ti}_y\text{O}_2$ calcinados a 650°C.....	28
Figura 17: Distribuição do tamanho de poros dos suportes $\text{Ce}_x\text{Ti}_y\text{O}_2$ calcinados a 290°C.	31
Figura 18: Distribuição do tamanho de poros dos suportes $\text{Ce}_x\text{Ti}_y\text{O}_2$ calcinados a 450°C.	31
Figura 19: Distribuição do tamanho de poros dos suportes $\text{Ce}_x\text{Ti}_y\text{O}_2$ calcinados a 650°C.	32
Figura 20: Distribuição do tamanho de poros dos catalisadores $\text{Ce}_x\text{Ti}_y\text{O}_{1,91}\text{Cu}_{0,09}$ $\text{Ce}_x\text{Ti}_y\text{O}_{1,82}\text{Cu}_{0,18}$ e calcinados a 450°C.....	33
Figura 21: Difrátogramas de raios-X dos catalisadores: (a) $\text{Ti}_{0,91}\text{O}_{1,91}\text{Cu}_{0,09}$, (b) $\text{Ce}_{0,09}\text{Ti}_{0,82}\text{O}_{1,91}\text{Cu}_{0,09}$, (c) $\text{Ce}_{0,45}\text{Ti}_{0,46}\text{O}_{1,91}\text{Cu}_{0,09}$ e (d) $\text{Ce}_{0,91}\text{O}_{1,91}\text{Cu}_{0,09}$, calcinados a 290°C. (*) fase TiO_2 -anatase e (■) fase CeO_2 -cerianita.....	41
Figura 22: Difrátogramas de raios-X dos suportes: (a) TiO_2 , (b) $\text{Ce}_{0,10}\text{Ti}_{0,90}\text{O}_2$, (c) $\text{Ce}_{0,30}\text{Ti}_{0,70}\text{O}_2$, (d) $\text{Ce}_{0,50}\text{Ti}_{0,45}\text{O}_2$ (e) CeO_2 , calcinados a 450°C. (*) fase TiO_2 -anatase e (■) fase CeO_2 -cerianita.....	42

Figura 23: Difrátogramas de raios-X dos catalisadores: (a) $\text{Ti}_{0,91}\text{O}_{1,91}\text{Cu}_{0,09}$, (b) $\text{Ce}_{0,09}\text{Ti}_{0,82}\text{O}_{1,91}\text{Cu}_{0,09}$, (c) $\text{Ce}_{0,27}\text{Ti}_{0,64}\text{O}_{1,91}\text{Cu}_{0,09}$, (d) $\text{Ce}_{0,45}\text{Ti}_{0,46}\text{O}_{1,91}\text{Cu}_{0,09}$ (e) $\text{Ce}_{0,91}\text{O}_{1,91}\text{Cu}_{0,09}$, calcinados a 450°C. (*) fase TiO_2 -anatase e (■) fase CeO_2 -cerianita.	42
Figura 24: Difrátogramas de raios-X dos suportes: (a) TiO_2 , (b) $\text{Ce}_{0,10}\text{Ti}_{0,90}\text{O}_2$ e (c) $\text{Ce}_{0,30}\text{Ti}_{0,70}\text{O}_2$, calcinados a 650°C. (*) fase TiO_2 -anatase, (+) fase TiO_2 -rutilo e (■) fase CeO_2 -cerianita.	43
Figura 25: Difrátogramas de raios-X dos catalisadores: (a) $\text{Ti}_{0,91}\text{O}_{1,91}\text{Cu}_{0,09}$, (b) $\text{Ce}_{0,09}\text{Ti}_{0,82}\text{O}_{1,91}\text{Cu}_{0,09}$ e (c) $\text{Ce}_{0,27}\text{Ti}_{0,64}\text{O}_{1,91}\text{Cu}_{0,09}$ (*) fase TiO_2 -anatase, calcinados a 650°C. (+) fase TiO_2 -rutilo e (■) fase CeO_2 -cerianita.	43
Figura 26: Difrátogramas de raios-X dos suportes: (a) TiO_2 , (b) $\text{Ce}_{0,10}\text{Ti}_{0,90}\text{O}_2$ e (c) $\text{Ce}_{0,30}\text{Ti}_{0,70}\text{O}_2$, calcinados a 850°C. (+) fase TiO_2 -rutilo e (■) fase CeO_2 -cerianita.	44
Figura 27: Difrátogramas de raios-X dos catalisadores: (a) $\text{Ti}_{0,91}\text{O}_{1,91}\text{Cu}_{0,09}$, (b) $\text{Ce}_{0,09}\text{Ti}_{0,82}\text{O}_{1,91}\text{Cu}_{0,09}$ e (c) $\text{Ce}_{0,27}\text{Ti}_{0,64}\text{O}_{1,91}\text{Cu}_{0,09}$, calcinados a 850°C. (+) fase TiO_2 -rutilo e (■) fase CeO_2 -cerianita.	44
Figura 28: Difrátogramas de raios-X das amostras: (a) $\text{Ti}_{0,82}\text{O}_{1,82}\text{Cu}_{0,18}$, (b) $\text{Ce}_{0,082}\text{Ti}_{0,738}\text{O}_{1,82}\text{Cu}_{0,18}$, (c) $\text{Ce}_{0,246}\text{Ti}_{0,574}\text{O}_{1,82}\text{Cu}_{0,18}$, (d) $\text{Ce}_{0,41}\text{Ti}_{0,41}\text{O}_{1,82}\text{Cu}_{0,18}$ (e) $\text{Ce}_{0,574}\text{Ti}_{0,246}\text{O}_{1,82}\text{Cu}_{0,18}$ e (f) $\text{Ce}_{0,82}\text{O}_{1,82}\text{Cu}_{0,18}$, calcinadas a 450°C. (*) fase TiO_2 -anatase e (■) fase CeO_2 -cerianita.	46
Figura 29: Imagem obtida por HR-TEM da referência TiO_2 -anatase.	49
Figura 30: Imagem obtida por HR-TEM do catalisador $\text{Ti}_{0,91}\text{O}_{1,91}\text{Cu}_{0,09}$.	50
Figura 31: Imagem obtida por HR-TEM do catalisador $\text{Ce}_{0,09}\text{Ti}_{0,82}\text{O}_{1,91}\text{Cu}_{0,09}$.	51
Figura 32: Imagem obtida por HR-TEM do catalisador $\text{Ce}_{0,27}\text{Ti}_{0,64}\text{O}_{1,82}\text{Cu}_{0,18}$.	52
Figura 33: Imagem obtida por HR-TEM do catalisador $\text{Ce}_{0,45}\text{Ti}_{0,46}\text{O}_{1,91}\text{Cu}_{0,09}$.	53

Figura 34: Imagem obtida por HR-TEM do catalisador $\text{Ce}_{0,41}\text{Ti}_{0,41}\text{O}_{1,82}\text{Cu}_{0,18}$	54
Figura 35: Espectro XANES da fase TiO_2 anatase.....	56
Figura 36: Espectro XANES da borda K do Ti da referência e dos catalisadores, (a) TiO_2 -anatase, (b) $\text{Ti}_{0,91}\text{O}_{1,91}\text{Cu}_{0,09}$, (c) $\text{Ce}_{0,09}\text{Ti}_{0,82}\text{O}_{1,91}\text{Cu}_{0,09}$, (d) $\text{Ce}_{0,27}\text{Ti}_{0,64}\text{O}_{1,91}\text{Cu}_{0,09}$ e (e) $\text{Ce}_{0,41}\text{Ti}_{0,41}\text{O}_{1,82}\text{Cu}_{0,18}$	57
Figura 37: Espectro XANES da borda K do Ti no intervalo de 4966-4980 eV da referência e dos catalisadores, (a) TiO_2 -anatase, (b) $\text{Ti}_{0,91}\text{O}_{1,91}\text{Cu}_{0,09}$, (c) $\text{Ce}_{0,09}\text{Ti}_{0,82}\text{O}_{1,91}\text{Cu}_{0,09}$, (d) $\text{Ce}_{0,27}\text{Ti}_{0,64}\text{O}_{1,91}\text{Cu}_{0,09}$ e (e) $\text{Ce}_{0,41}\text{Ti}_{0,41}\text{O}_{1,82}\text{Cu}_{0,18}$	58
Figure 38: Espectro XANES da borda L_{III} Ce XANES da referência e dos catalisadores, (a) CeO_2 referência, (b) $\text{Ce}_{0,91}\text{O}_{1,91}\text{Cu}_{0,09}$, (c) $\text{Ce}_{0,27}\text{Ti}_{0,64}\text{O}_{1,91}\text{Cu}_{0,09}$, (d) $\text{Ce}_{0,09}\text{Ti}_{0,82}\text{O}_{1,91}\text{Cu}_{0,09}$ e (e) $\text{Ce}_{0,41}\text{Ti}_{0,41}\text{O}_{1,82}\text{Cu}_{0,18}$	61
Figura 39: Espectro EXAFS da borda L_{III} da referência e dos catalisadores, (a) CeO_2 , (b) $\text{Ce}_{0,09}\text{Ti}_{0,82}\text{O}_{1,91}\text{Cu}_{0,09}$, (c) $\text{Ce}_{0,27}\text{Ti}_{0,64}\text{O}_{1,91}\text{Cu}_{0,09}$ e (d) $\text{Ce}_{0,41}\text{Ti}_{0,41}\text{O}_{1,82}\text{Cu}_{0,18}$	62
Figura 40: Transformada de Fourier dos espectros EXAFS da borda L_{III} do Ce mostrados na Figura 39, (°) CeO_2 referência, (□) $\text{Ce}_{0,09}\text{Ti}_{0,82}\text{O}_{1,91}\text{Cu}_{0,09}$, (□) $\text{Ce}_{0,27}\text{Ti}_{0,64}\text{O}_{1,91}\text{Cu}_{0,09}$ e (■) $\text{Ce}_{0,41}\text{Ti}_{0,41}\text{O}_{1,82}\text{Cu}_{0,18}$	63
Figura 41: Espectros XANES da borda K do Cu, (I) das referências, (■) CuO e (□) Cu_2O ; e (II) dos catalisadores: (a) $\text{Ti}_{0,91}\text{O}_{1,91}\text{Cu}_{0,09}$, (b) $\text{Ce}_{0,09}\text{Ti}_{0,82}\text{O}_{1,91}\text{Cu}_{0,09}$, (c) $\text{Ce}_{0,27}\text{Ti}_{0,64}\text{O}_{1,91}\text{Cu}_{0,09}$ e (d) $\text{Ce}_{0,41}\text{Ti}_{0,41}\text{O}_{1,82}\text{Cu}_{0,18}$	65
Figura 42: Primeira derivada dos espectros XANES da borda K do Cu mostrados na Figura 41, das referências (■) CuO e (□) Cu_2O ; e dos catalisadores (°) $\text{Ti}_{0,91}\text{O}_{1,91}\text{Cu}_{0,09}$, (□) $\text{Ce}_{0,09}\text{Ti}_{0,82}\text{O}_{1,91}\text{Cu}_{0,09}$ e (●) $\text{Ce}_{0,41}\text{Ti}_{0,41}\text{O}_{1,82}\text{Cu}_{0,18}$	66
Figura 43: Espectros EXAFS da borda K do Cu da referência e dos catalisadores, (a) CuO , (b) $\text{Ti}_{0,91}\text{O}_{1,91}\text{Cu}_{0,09}$, (c) $\text{Ce}_{0,09}\text{Ti}_{0,82}\text{O}_{1,91}\text{Cu}_{0,09}$ e (d) $\text{Ce}_{0,41}\text{Ti}_{0,41}\text{O}_{1,82}\text{Cu}_{0,18}$	66

Figure 44: Amplitude da transformada de Fourier dos espectros EXAFS da borda K do Cu mostrados na Figura 43, (■) CuO, (°) $\text{Ti}_{0,91}\text{O}_{1,91}\text{Cu}_{0,09}$, (□) $\text{Ce}_{0,09}\text{Ti}_{0,82}\text{O}_{1,91}\text{Cu}_{0,09}$ e (●) $\text{Ce}_{0,41}\text{Ti}_{0,41}\text{O}_{1,82}\text{Cu}_{0,18}$**67**

Figura 45: Evolução dos espectros de XPS do nível 2p do Ti conforme adição de cério ao suporte dos catalisadores (a) $\text{Ce}_{0,45}\text{Ti}_{0,46}\text{O}_{1,91}\text{Cu}_{0,09}$, (b) $\text{Ce}_{0,27}\text{Ti}_{0,64}\text{O}_{1,91}\text{Cu}_{0,09}$, (c) $\text{Ce}_{0,09}\text{Ti}_{0,82}\text{O}_{1,91}\text{Cu}_{0,09}$ e das referências (d) $\text{Ti}_{0,91}\text{O}_{1,91}\text{Cu}_{0,09}$ e (e) TiO_2 -anatase.....**72**

Figura 46: Evolução dos espectros de XPS do nível 3d do Ce conforme adição de cério ao suporte dos catalisadores: (a) $\text{Ce}_{0,45}\text{Ti}_{0,46}\text{O}_{1,91}\text{Cu}_{0,09}$, (b) $\text{Ce}_{0,27}\text{Ti}_{0,64}\text{O}_{1,91}\text{Cu}_{0,09}$, (c) $\text{Ce}_{0,09}\text{Ti}_{0,82}\text{O}_{1,91}\text{Cu}_{0,09}$ e das referências (d) $\text{Ce}_{0,91}\text{O}_{1,91}\text{Cu}_{0,09}$ e (e) CeO_2**73**

Figura 47: Espectros de XPS do nível 3d do Ce (A) CeO_2 e (B) Ce_2O_3 [87].....**74**

Figura 48: Espectros de XPS do nível 2p do Cu de CuO.....**76**

Figura 49: Evolução dos espectros de XPS do nível 2p do Cu das amostras com 9% de cobre: (a) $\text{Ti}_{0,91}\text{O}_{1,91}\text{Cu}_{0,09}$, (b) $\text{Ce}_{0,09}\text{Ti}_{0,82}\text{O}_{1,91}\text{Cu}_{0,09}$, (c) $\text{Ce}_{0,27}\text{Ti}_{0,64}\text{O}_{1,91}\text{Cu}_{0,09}$ (d) $\text{Ce}_{0,45}\text{Ti}_{0,46}\text{O}_{1,91}\text{Cu}_{0,09}$ e (e) $\text{Ce}_{0,91}\text{O}_{1,91}\text{Cu}_{0,09}$**77**

Figura 50: Esquema ilustrativo das diferentes espécies de cobre identificadas nos catalisadores de cobre suportados sobre CeO_2 - TiO_2 (a) com baixo teor de céria e (b) com alto teor de céria.....**87**

Figura 51: Conversão do metanol em função da temperatura de reação obtida para os catalisadores (■) $\text{Ti}_{0,09}\text{O}_{1,91}\text{Cu}_{0,09}$ (□), $\text{Ce}_{0,09}\text{O}_{1,91}\text{Cu}_{0,09}$, (●) $\text{Ce}_{0,09}\text{Ti}_{0,82}\text{O}_{1,91}\text{Cu}_{0,09}$, (○) $\text{Ce}_{0,27}\text{Ti}_{0,64}\text{O}_{1,91}\text{Cu}_{0,09}$, (+) $\text{Ce}_{0,45}\text{Ti}_{0,46}\text{O}_{1,91}\text{Cu}_{0,09}$, calcinados a 450°C e (*) CuO.....**89**

Figura 52: Conversão do metanol em função da temperatura de reação obtida para o suporte (○) $\text{Ce}_{0,10}\text{Ti}_{0,90}\text{O}_2$ e os catalisadores (■) $\text{Ce}_{0,09}\text{Ti}_{0,82}\text{O}_{1,91}\text{Cu}_{0,09}$ e (□) $\text{Ce}_{0,082}\text{Ti}_{0,738}\text{O}_{1,82}\text{Cu}_{0,18}$, calcinados a 450°C.....**92**

Figura 53: Conversão do metanol em função da temperatura de reação obtida para o catalisador $\text{Ce}_{0,09}\text{Ti}_{0,82}\text{O}_{1,91}\text{Cu}_{0,09}$ calcinado a (□) 290°C, (■) 450°C, (○) 650°C e (●)

850°C.

.....	94
Figura 54: Seletividade dos catalisadores (a) $\text{Ce}_{0,09}\text{Ti}_{0,82}\text{O}_{1,91}\text{Cu}_{0,09}$ e (b) $\text{Ce}_{0,27}\text{Ti}_{0,64}\text{O}_{1,91}\text{Cu}_{0,09}$ para os produtos da reação de conversão do metanol em função da temperatura de reação; (□) formiato de metila, (●) formaldeído e (▲) CO_x	95
Figure AI.1: Esquema simplificado do aparelho experimental: (1) medidor de pressão, (2) tubulação do sistema (volume V_d e temperatura T_d), (3) vácuo, (4) Hélio, (5) Nitrogênio, (6) tubulação intermediária (volume V_i e temperatura T_i), (7) porta amostra, (8) amostra a temperatura T_s e (9) volume morto (V_s).....	105
Fugura AI.2: Diagramas-t típicos de sólidos porosos (curvas a e c) e não porosos (curva b), t é a espessura da camada de adsorção [5].....	106
Figura AI.3: Tipos de (a) isotermas de adsorção e (b) de histereses, classificadas segundo a IUPAC [5].....	106
Figura AI.4: (a) as linhas tracejadas representam um conjunto arbitrário de planos paralelos, conectando células unitárias. A distância interplanar é d . (b) Um feixe incidente colide com um conjunto de planos. Um feixe difratado intenso será observado, se a lei de Bragg for observada.....	110
Figura AI.5: Efeito do tamanho da partícula sobre a curva de difração (esquema) [9]...	111
Figura AI.6: A interação entre o feixe de elétrons primário e a amostra em um microscópio leva a um número de sinais detectáveis [79].....	114
Figura AI.7: Esquema simplificado do microscópio eletrônico de transmissão (TEM) [12].....	115
Figura AI.8: Espectro de absorção de raios-X em função da energia do fóton $E = h\nu$, (a) e (b) região dos espectros XANES e (c) região dos espectros EXAFS.....	117
Figura AI.9: Esquema dos espalhamentos: (a) múltiplos-espalhamentos no regime XANES e (b) espalhamento simples no regime de EXAFS [15].....	117

Figura AI.10: Absorção de raios-X como função da energia do fóton $E = h\nu$ para um átomo livre e para átomos em uma rede. A estrutura fina representa a função EXAFS [18]

.....119

Figura AI.11: Esquema da posição radial da onda fotoeletrônica. As linhas sólidas indicam as ondas que deixam o átomo absorvedor e as tracejadas indicam as ondas espalhadas pelos átomos vizinhos.....119

Figura AI.12: Transição eletrônica envolvida na fotoemissão de um elétron $2p_{3/2}$ do cobre [19].....125

Figura AII.1: Diferentes reações de oxidação e desidratação do metanol [1].....130

Figura AII.2: Esquema representativo dos produtos de reação como função do caráter ácido-base dos sítios ativos [1].....131

Figura AII.3: Esquemas propostos para a formação do formiato de metila a partir da catálise do metano e/ou formaldeído [4].....131

Figura AII.4: Esquema da adsorção de aldeídos sobre superfícies dos metais (a) do grupo 1B e (b) do grupo VIII [5].....132

Lista de tabelas

Tabela I: Denominação dos principais catalisadores e seus respectivos suportes, em unidades atômicas.....	12
Tabela II: Síntese dos dados obtidos através das isotermas/histereses de adsorção e das curvas de distribuição do tamanho de poros.....	34
Tabela III: Fases cristalinas observadas e tamanho dos cristalitos obtidos através da equação de Scherrer para catalisadores com 9% de cobre calcinados a 450°C.....	37
Tabela IV: Fases cristalinas observadas nos suportes e nos catalisadores com 9% de cobre calcinados a 650 e 850°C.....	38
Tabela V: Catalisadores e referências que tiveram suas imagens obtidas e o tamanho médio dos cristalitos de TiO ₂ -anatase.....	47
Tabela VI: Planos cristalográficos {h k l} encontrados para os cristalitos de CeO ₂ e TiO ₂ e suas respectivas distâncias interplanares e intensidades (I) segundo as cartas cristalográficas.....	48
Tabela VII: Simulação dos resultados dos espectros EXAFS da borda L _{III} do Ce obtidas para o CeO ₂ -referência e para os catalisadores.....	64
Tabela VIII: Simulações dos resultados obtidos dos espectros EXAFS da borda K do Cu obtido para os catalisadores.....	67
Tabela IX: Valores das energias de ligação (B.E.) dos principais picos dos espectros de XPS das referências e dos catalisadores.....	70

Tabela X: Porcentagem de Ce^{3+} calculada a partir do nível 3d do Ce das referências e dos catalisadores.....	75
Tabela XI: Evolução das características XPS dos suportes calcinados a 450°C, deve-se considerar um erro de 8% nas análises das intensidades.....	81
Tabela XII: Evolução das características XPS dos catalisadores com 9% de cobre calcinados a 450°C, deve-se considerar um erro de 8% nas análises das intensidades.	82
Tabela XIII: Evolução das características XPS dos catalisadores calcinados a 450°C, deve-se considerar um erro de 8% nas análises das intensidades.....	84
Tabela XIV: Evolução das características XPS do óxido $\text{Ce}_{0,09}\text{Ti}_{0,82}\text{O}_{1,91}\text{Cu}_{0,09}$ com a temperatura de calcinação, deve-se considerar um erro de 8% nas análises das intensidades.....	86
Tabela XV: Catalisadores e seus respectivos suportes testados na conversão do metanol	88
Tabela AII.I: Desidrogenação do metanol sobre catalisadores de cobre e de metais do grupo VIII (Ni, Rh, Pt, Pd) suportados sobre SiO_2	133

Resumo

As técnicas de adsorção de N_2 a 77K, difratometria de raios-X (DRX), microscopia de transmissão eletrônica (TEM), absorção de raios-X (XAS) e espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS) foram empregadas neste trabalho para estudar as propriedades texturais e estruturais dos catalisadores de cobre suportados sobre titânia modificada por CeO_2 , preparados pelo método sol-gel. A performance catalítica destes catalisadores foi testada frente à oxidação do metanol.

As amostras com baixos teores de céria apresentaram áreas superficiais maiores. A estabilidade da área BET com relação à sinterização de TiO_2 mostrou-se maior com a adição de céria. A distribuição das fases cristalográficas TiO_2 e CeO_2 depende do teor de céria na matriz TiO_2 -anatase. A adição de CeO_2 ao suporte modificou o mecanismo de formação de TiO_2 inibindo a transição de fase anatase - rutilo, conduzindo a formação de cristalitos de titânia de menor tamanho e a prevenção da sinterização das amostras. As imagens obtidas por TEM confirmaram a diminuição do tamanho dos cristalitos de TiO_2 -anatase com a adição de céria. Foram observadas variações nas transições nas regiões da pré- e pós-borda da borda K do Ti, as quais também estão relacionadas com o decréscimo do tamanho dos cristalitos de TiO_2 -anatase. As análises por XANES da borda L_{III} do Ce e do nível 3d do Ce por XPS confirmaram que os átomos presentes nos catalisadores estão na forma tetravalente. Porém, a análise do espectro EXAFS do catalisador $Ce_{0,09}Ti_{0,82}Cu_{0,09}O_{1,91}$ (o de menor teor de cério na matriz) indicou uma estrutura local altamente distorcida ao redor dos átomos de Ce. Os catalisadores apresentaram espectros EXAFS da borda K do Cu diferente da referência CuO e os espectros de XPS apontaram a presença de Cu^{2+} . Os resultados de XPS mostraram a presença crescente de uma segunda espécie de Ti^{4+} sobre a superfície da amostra quando o teor de céria aumenta.

Provavelmente uma fina camada de céria é formada sobre TiO_2 , numa estrutura Ce-O-Ti, na qual o cério teve seu ambiente local distorcido e uma segunda espécie de Ti^{4+} foi originada na superfície. Nesta situação as espécies de cobre estão bem dispersas sobre este suporte misto e o catalisador apresentou uma boa conversão do metanol, evidenciando o efeito sinérgico entre CuO e o suporte misto CeO_2 - TiO_2 .

Abstract

The N₂ adsorption, X-ray diffraction, transmission electron microscopy, X-ray absorption and X-ray photoelectron spectroscopy techniques were employed in this work in order to study the structural and textural properties of the copper catalysts supported on ceria-modified TiO₂, which were prepared by sol-gel method. The catalytic performance of the system was tested for methanol conversion.

Samples with low content of ceria presented the highest surface area. The stability of TiO₂ towards sintering showed higher with addition of ceria. The distribution of TiO₂ and CeO₂ crystallographic phase was dependent of cerium content. The addition of ceria to the support modified the mechanisms of titania formation and caused the inhibition of anatase-rutile transformation, provoked the formation of titania crystallite with smaller size and prevented the sintering of the sample. The images obtained by TEM confirmed that titania crystallite size became smaller with the addition of cerium. The pré- and pós-edges features of Ti K-edge XANES spectra for catalysts presented same variations with different ceria contents, which are also related to decreasing of the size of TiO₂-anatase crystalline. The XANES analysis for Ce-L_{III} edge and the Ce 3d XPS spectra confirmed that the cerium atoms present in the catalysts are tetravalent. Furthermore, the Ce-L_{III} edge EXAFS analysis indicated that the local structure around Ce atoms was highly distorted for sample with low cerium content. The catalysts presented quite different Cu K-edge XANES spectra compared to the spectra of the CuO reference sample and the XPS spectrum revealed the presence of only Cu²⁺. The XPS results showed that a second Ti⁴⁺ species appear as the cerium content increases.

Based on these results, we propose that a cerium surface layer is formed on the titania particles in a Ce-O-Ti structure, in which the cerium had its local structure distorted and a second Ti⁴⁺ species was originated on the surface. In this situation, copper species are well dispersed on the mixed support and the catalyst presented a good methanol conversion indicating a synergistic effect between Cu and the CeO₂-TiO₂ support.

Capítulo I: Introdução

I.1. Aspectos gerais

Catalisador é uma substância ou uma mistura de substâncias que aumentam a velocidade de uma reação química através do abaixamento da energia de ativação. Isso se dá pela formação de caminhos reacionais alternativos, menos energéticos, sem modificar os parâmetros termodinâmicos (Figura 1). Em geral, o catalisador permanece inalterado no final do processo catalítico. Um conceito básico é que uma reação catalisada (em catálise heterogênea) envolve a adsorção de um ou mais reagentes sobre a superfície do catalisador, o re-arranjo das ligações e a dessorção dos produtos.

Figura 1: Esquema da energia envolvida nos diferentes estados do sistema em um meio reacional catalítico.

A conversão do metanol a formiato de metila ou formaldeído é uma reação industrialmente importante uma vez que estes produtos são utilizados como matéria prima na preparação de muitos produtos químicos. Para estas reações de transformação, a oxidação catalítica é a forma mais aplicada, pela qual é possível obter um produto de maior valor industrial a partir de moléculas de menor valor agregado [1, 2]. Este tipo de reação é particularmente importante para países como o Brasil, pois existe infra-estrutura tecnológica montada para produção de álcoois a partir de biomassa.

O formiato de metila é matéria prima na produção de ácido fórmico, dimetil formamida, ácido acético, formamida, ácido cianídrico etc. O formaldeído é largamente

empregado como precursor de vários produtos químicos, tais como etileno glicol, ácido glicólico, ésteres etc, de explosivos e de diferentes tipos de resinas [3].

O formiato de metila é obtido industrialmente por carbonilação do metanol em fase líquida tendo usualmente o metóxido de sódio como catalisador [1]. Outras alternativas são a desidrogenação direta ou oxidativa do metanol, como mostradas nas reações (1.1) e (1.2), respectivamente,

Outro processo industrialmente importante é a desidrogenação do metanol em fase vapor, à 190°C e pressão atmosférica na presença de um catalisador à base de cobre suportado e promovido por metais tais como zircônio, zinco etc. Nestas condições alcançam-se conversões de 50% e seletividade de 90% [4]. As reações de desidrogenação são inversas às de hidrogenação, onde o hidrogênio é adicionado a uma ligação insaturada.

Vários estudos sobre a conversão do metanol para formaldeído têm sido feitos e a maioria se faz pelo aquecimento de vapor de metanol na presença de oxigênio sobre catalisadores de prata ou ferro-molibdênio [5, 3]. Existem dois processos possíveis: conversão direta do metanol à formaldeído

e oxidação parcial do metanol à formaldeído

A maioria dos processos industriais utiliza a reação (1.4). Existem também na literatura relatos sobre a formação de formaldeído via reação (1.3) sobre catalisadores de cobre suportados [3, 6, 7].

1.2. Catalisadores de cobre suportados

Inúmeros estudos têm sido realizados visando a utilização de molécula de menor valor agregado, como o metanol, para a obtenção de produtos de maior valor industrial tais

como hidrocarbonetos aromáticos, olefinas, formiato de metila, formaldeído, tolueno, ácido fórmico etc. Este tipo de reação é particularmente interessante para países como o Brasil, pois existe estrutura tecnológica para produção de álcool a partir de biomassa.

Dentro deste contexto, o objetivo deste trabalho está centrado no desenvolvimento de catalisadores interessantes à catálise de oxidação, testando-os frente à reação de desidrogenação do metanol. Sendo assim, a proposta do presente trabalho é investigar as propriedades estrutural e textural dos catalisadores CuO suportados sobre TiO₂ modificado por céria. Os catalisadores foram preparados pelo método sol-gel em diferentes proporções de óxido de cobre e/ou céria. A análise textural foi realizada utilizando-se o método de adsorção de N₂ a 77 K. As técnicas de difração de raios-X (DRX) e de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) permitiram a identificação das fases cristalográficas formadas assim como o cálculo do tamanho de cristalitos. A espectroscopia de absorção de raios-X (XAS) permitiu sondar a ordem a curto alcance ao redor dos átomos de Ti, Ce e Cu. O estado de oxidação, as diferentes espécies dos elementos e a composição superficial foram analisadas pela técnica de espectroscopia fotoeletrônica de raios-X (XPS). As conclusões obtidas a partir das caracterizações foram correlacionadas com os resultados de conversão do metanol.

O fato da estabilização da fase ativa e da estrutura dos catalisadores suportados dependerem fortemente das características do suporte e do procedimento de preparação permite propor o melhoramento do catalisador CuO-TiO₂ com a adição de céria. O interessante é obter catalisadores de cobre suportados sobre óxidos mistos de maior eficiência catalítica a menores temperaturas.

Os catalisadores que contêm cobre como fase ativa apresentam boa atividade catalítica para reações de oxidação [8], para a qual uma possível explicação é o fato de que os óxidos metálicos, cujos estados de oxidação dos cátions variam de uma unidade (CuO/Cu₂O), atuam como um par redox. Quando cátions em ambos os estados de oxidação estão presentes na superfície, aquele que possui um elétron desemparelhado atua como sítio de adsorção, enquanto que o outro atua no processo de transferência eletrônica [9]. Desta forma, a maior atividade depende da razão entre os dois estados de oxidação. A reação abaixo ilustra este processo:

Uma razão de $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ adequada deve estar presente na superfície do catalisador para otimizar simultaneamente os dois primeiros passos da reação. A variação da razão dos estados de valência pode ser obtida pelo ajuste da estequiometria do catalisador durante a preparação, pela natureza do suporte e/ou pré-tratamentos do catalisador.

Jernigan e colaboradores [10] estudaram a atividade catalítica das espécies de cobre: Cu^0 , Cu^+ e Cu^{2+} . Os resultados indicam que a atividade catalítica para a oxidação do CO decrescia do metálico ao Cu^{2+} e era inibida pelo oxigênio. O tipo de mecanismo explicado foi o de Langmuir-Hinshelwood onde CO adsorvido reage com o oxigênio adsorvido. O oxigênio deve ser dissociado, a fim de haver a reação. Para o Cu^{1+} , a energia de ativação maior encontrada em relação ao Cu^0 foi explicada como energia extra para dissociação do O_2 . A dissociação do O_2 ocorre somente quando elétrons são doados da superfície para a molécula de O_2 levando a um cátion metálico e um par aniônico O_2^- . Como Cu^{2+} é um oxidante e não pode doar elétrons, o oxigênio não se dissociará. Portanto, o CO deve reduzir a superfície do catalisador para que haja a reação, apresentando assim menor atividade. Dessa forma, foi explicada a atividade encontrada nos três casos.

Catalisadores de cobre suportados sobre TiO_2 possuem uma gama de aplicações no campo da catálise heterogênea. Estes sistemas apresentam bom desempenho catalítico para a reforma e oxidação do metanol [8, 11-13], oxidação do CO [15-18], decomposição do NO_x [18- 20] e completa mineralização de uma grande variedade de compostos orgânicos voláteis (VOCs) [14, 15, 21-23]. Contudo, existem algumas desvantagens quando TiO_2 é usado como suporte para o cobre: sua instabilidade térmica e mecânica, sua sinterização e da fase ativa [14, 24-26]. A transformação de fase da titânia de anatase para rutilo é conhecida por ser responsável pelo decréscimo do desempenho catalítico quando aplicado em processos industriais.

Embora os catalisadores contendo cobre apresentem ótimo desempenho na desidrogenação do metanol para formiato de metila, a desativação é rápida, sendo apontada a dependência do suporte como a principal razão para a sinterização do cobre [26]. Outro fato é a deposição de formaldeído sobre o catalisador que causa a inibição da formação do

formiato de metila. Isso pode ser contornado pela boa dispersão do cobre no suporte [25, 26].

Rodriguez-Ramos et al. [26] estudaram a desidrogenação do metanol na presença de catalisadores óxidos tipo perovskita parcialmente substituídos $\text{LaM}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Ti}$), no intervalo de temperatura 200-260°C, preparados pelo método polimérico com ácido cítrico. A seletividade obtida na formação do formiato de metila foi 65%. Monóxido de carbono e pequenas quantidades de éter dimetílico e metano também foram observadas. Espectros fotoelétricos de raios-X (XPS) aliados aos de indução de Auger (AES) do cobre revelaram que o cobre metálico é a espécie responsável pela atividade catalítica. No entanto, a estrutura da perovskita apresentou-se instável devido à migração do cobre para a superfície nos catalisadores reduzidos de $\text{LaMn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ e ao aparecimento de óxidos de titânio durante a catálise.

TiO_2 (anatase), SiO_2 , e $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ foram empregados como suportes para os óxidos de cobalto, cobre, ferro e manganês na combustão de CO e tolueno [14]. O sistema $\text{CuO}_x/\text{TiO}_2$ mostrou melhor desempenho, porém foi verificada acelerada sinterização da titânia na presença do óxido de cobre.

O óxido de cério é conhecido por melhorar a resistência térmica, estabilizar e dispersar a fase ativa e também por melhorar a atividade catalítica [24, 27-30]. A fácil mudança no estado de oxidação está associada com a remoção e adição de oxigênio devido ao seu baixo potencial redox [31, 32]. Esta habilidade explica o efeito promotor quando céria é adicionada ao sistema catalítico. Além do mais, devido a esta propriedade redox, a adição de CeO_2 aos catalisadores de cobre suportados viabiliza o auto re-condicionamento dos catalisadores nas reações de oxidação que ocorrem na presença do oxigênio.

As técnicas de redução (TPR- H_2) e dessorção (TPD-CO) a temperatura programada e medidas de atividade para oxidação do CO foram utilizadas em estudos de catalisadores de CuO/CeO_2 preparados pelos métodos: co-precipitação e impregnação [26]. Dos resultados obtidos por TPR foi proposta a existência de duas espécies de CuO: a primeira fazendo parte de grandes aglomerados de CuO, que se intensifica com o aumento do conteúdo a partir de um certo valor de cobre adicionado, e a outra numa forma mais dispersa com temperatura de redução menor que a primeira. Enquanto que os aglomerados de CuO praticamente não contribuem na adsorção do CO, a espécie mais dispersa foi relatada como sendo a responsável pela alta taxa de oxidação do CO à menor temperatura.

O aumento da atividade catalítica do CuO/CeO₂ foi então atribuído ao íon oxigênio compartilhado Ce-O-Cu, o qual provém espécies ativas de oxigênio e sítios de adsorção do CO para a sua oxidação.

Segundo Brinker e Scherrer [33], o efeito sinérgico entre cobre e céria no processo de oxidação e a fácil re-oxidação de céria reduzida são conhecidos como cruciais para explicar a alta atividade catalítica mostrada pelo sistema CuO/CeO₂ na oxidação de CO. O efeito combinado de óxido de cério e de cobre também foi verificado por Luo et al. [34], que observaram um aumento da atividade catalítica deste sistema.

Quatro diferentes espécies de óxidos de cobre foram identificadas sobre Al₂O₃ modificada por céria, dependendo do teor de CeO₂ e CuO [15]. Espécies muito bem dispersas e “bulks” de CuO cristalinos associados à céria do suporte, assim como uma fase aluminato de cobre dispersa na superfície e “bulks” de CuO associados com o suporte Al₂O₃.

Cataluña et al. [35] caracterizaram os catalisadores Cu/CeO₂/Al₂O₃ por redução a temperatura programada e fizeram medidas de atividade para a oxidação de CO. Os resultados de atividade mostraram que o mecanismo de oxidação de CO é bifuncional: o oxigênio é ativado sobre as vacâncias aniônicas da superfície da céria, enquanto que o monóxido de carbono é adsorvido preferencialmente por sítios de cobre oxidados. Os resultados de TPR revelaram uma maior dispersão quando o óxido de cério está presente.

A atividade do catalisador Pd/CeO₂-TiO₂ na oxidação de CO mostrou-se superior aos catalisadores Pd/CeO₂, Pd/SnO₂-TiO₂, Pd/ZrO₂-TiO₂, Pd/Al₂O₃-TiO₂ e Pd/TiO₂ [16]. Porém, as propriedades texturais e estruturais do catalisador Pd/CeO₂-TiO₂ não foram associadas à atividade. Entre os catalisadores de Pd/CeO₂-TiO₂ preparados pelo método sol-gel, o qual mostrou-se melhor que outros métodos empregados, o melhor foi o preparado com 1,0% em massa ou acima, e uma razão molar de céria e titânia no intervalo entre 1:7-1:5.

Catalisadores de cobre suportados sobre titânia modificada por céria foram aplicados na oxidação de etanol [24]. Os resultados mostram que a céria intensificou a atividade das espécies de cobre e estabilizou a área superficial do suporte. Foram realizados estudos comparativos com catalisadores CuO-TiO₂ adicionados de outros elementos (Al, K e La).

Outros trabalhos reforçam a propriedade dispersante da céria quando adicionada à sistemas mistos [36-38]. O primeiro trabalho estudou catalisadores Fischer-Tropsch de

Co/SiO₂ adicionados de céria. A presença do CeO₂ teve atuação na redutibilidade do cobalto, na diminuição do tamanho das partículas de cobalto e na atividade e seletividade dos catalisadores. Nos demais trabalhos foram feitos estudos sistemáticos de eletrocatalisadores de IrO₂/TiO₂/CeO₂, no qual a introdução de CeO₂ provocou significativo aumento da área superficial ativa destes eletrodos, corroborando com dados de voltametria cíclica.

1.3. Método sol-gel

1.3.1. Vantagens do método sol-gel na preparação de catalisadores suportados

Tanto a natureza do suporte como o método de preparação tem grande influência na formação das espécies superficiais presentes nos catalisadores, e conseqüentemente na atividade catalítica do sistema. Vale salientar que a catálise é um fenômeno superficial. É interessante que a interação entre a fase ativa e suporte, além de proporcionar uma maior dispersão, modifique as propriedades físico-químicas do material provocando um efeito sinérgico que influencie de forma positiva a atividade e a seletividade dos catalisadores.

O processo sol-gel permite obter catalisadores suportados de alta homogeneidade e de maior estabilidade da micro-estrutura, de porosidade e morfologia definidas, de elevada área superficial e maior dispersão da fase ativa sobre o suporte. Estas propriedades físico-químicas devem ser induzidas durante o método de preparação química do material e seriam difíceis de serem controláveis se obtidas por métodos convencionais, tais como de impregnação e de precipitação.

O objetivo principal deste método é maximizar a região efetiva (interface vapor/fase ativa/suporte) através da dispersão do óxido (ou metal) no suporte, pois a atividade catalítica depende da extensão do ponto tríplice reagente/fase ativa/suporte (Figura 2). Quanto maior a dispersão do óxido que constitui a fase ativa, maior a atividade do catalisador [39]. Nos métodos convencionais, tal como o de impregnação, a dispersão e as propriedades texturais dos catalisadores ficam limitadas pelas características do suporte, uma vez que já se encontram na forma de óxidos com as propriedades texturais preestabelecidas.

Figura 2: Dispersão do metal sobre suporte de óxido através dos processos: impregnação e sol-gel.

O método sol-gel consiste na obtenção da mistura desejada dos componentes com os respectivos alcóxidos diluídos em um solvente orgânico na forma líquida e posterior gelatinização. Desse modo, a homogeneidade é maior e a temperatura de calcinação pode ser inferior à dos métodos convencionais, pois requer apenas eliminação de orgânicos. Além dessas vantagens cita-se a maior área superficial, porosidade definida e menor temperatura de calcinação dos materiais obtidos. A sinterização do óxido diminui também com a dispersão [40]. Este fato torna a aplicação do método sol-gel bastante interessante, pois proporciona dispersão máxima.

A preparação de materiais catalíticos pelo processo sol-gel, especificamente a partir de alcóxidos metálicos e a co-gelatinização com precursor que contenha a fase ativa, seja ela metálica ou óxido, tem-se mostrado uma metodologia útil para obter catalisadores com elevada estabilidade térmica e boa atividade catalítica [41-43]. A estabilidade dos materiais obtidos por este método se fundamenta na possibilidade de suportar a fase ativa no momento da gelatinização [26]. O fato de se trabalhar com precursores líquidos ou organosolúveis permite conseguir catalisadores com elevada dispersão da fase ativa no suporte. Além disso, existe a possibilidade de se obter catalisadores em forma de filmes suportados em substratos.

1.4.2. Mecanismos de reações do método sol-gel

O termo sol é geralmente empregado para definir uma dispersão de partículas coloidais (diâmetros menores que 1000 nm) estável em um fluido, enquanto que o termo gel é um sistema formado pela estrutura tridimensional desordenada de partículas coloidais interligadas (gel coloidal) ou de cadeias poliméricas (gel polimérico) que imobiliza a fase

líquida nos seus interstícios [44]. Variáveis importantes que devem ser levadas em consideração na síntese de óxidos suportados pelo método sol-gel incluem: pH, estequiometria dos reagentes, tempo de gelatinização, remoção dos solventes e condições de tratamento térmico [45].

A química do processo sol-gel é baseada nas reações de polimerização inorgânicas (hidrólise e condensação). A Figura 3 mostra um esquema simplificado do processo. O início se dá pela hidroxilação dos grupos alcoxi (M-OR) do alcóxido precursor ($M(OR)_m$) já dissolvido em álcool (ROH). Nas reações de polimerização ou condensação, os grupos M-OR reagem com os grupos hidroxil dos alcóxidos (M-OH), via reações de oxilação ou oleação. Oleação é uma reação pela qual um hidróxido ou uma ponte “ol”, M-OH-M, é formada entre dois cátions e a oxilação envolve a formação de ponte “oxo”, M-O-M, entre dois cátions. Durante este estágio a estrutura primária é formada e as propriedades do gel são determinadas.

Figura 3: Esquema simplificado das reações químicas envolvidas no processo sol-gel.

A Figura 4 mostra esquematicamente, as modificações estruturais que ocorrem durante a transição sol-gel segundo Iler [44]: (4a) partículas coloidais dispersas resultantes da polimerização do monômero, (4b e 4c) formação de cadeias ramificadas e tridimensionais chamadas de microgéis (dependentes das condições do meio: pH, temperatura etc), (4d) aumento do número de microgéis até a rede sólida ocupar metade do volume total, situação na qual a viscosidade atinge um limite infinito e o sistema atinge o ponto de gel e passa a comportar-se como um sólido elástico.

Figura 4: Evolução da gelatinização com o aumento da fração de microgel [44].

O pH da reação é bastante importante na determinação das propriedades finais do material sintetizado [45]. Sob condições básicas, as partículas inicialmente formadas têm um diâmetro de ~ 1 nm. Estas partículas aumentam em tamanho durante a síntese. O material resultante tende a ser meso e macroporoso. Quando a reação ocorre sob condições de pH igual à 7, as partículas no sol variam entre 2,5 e 20 nm. Por esta razão, o material resultante tem uma distribuição de tamanho de poro não-homogênea. Sob condições ácidas, as partículas de sol e de gel são bem uniformes, variando o tamanho entre 0,5 e 3 nm. O material resultante tem alta porosidade.

Capítulo II: Materiais e métodos

II.1. Método de preparação das soluções precursoras dos óxidos – Método sol-gel

O procedimento seguido com os reagentes precursores na preparação das soluções precursoras está resumido no fluxograma da Figura 5. Os catalisadores de cobre suportados em CeO₂-TiO₂ foram preparados pela técnica sol-gel. Nitrato de cério e amônio ((NH₄)₂Ce(NO₃)₆·6H₂O, Vetec) foi dissolvido em uma solução aquosa de ácido nítrico (1,5 mol/L). Então, nitrato de cobre (Cu(NO₃)₂·3H₂O, Vetec) foi adicionado a esta solução, que foi aquecida até 60°C e agitada por 30 minutos, a solução resultante foi denominada (A). Uma segunda solução denominada (B) foi preparada dissolvendo-se alcóxido de titânio ((CH₃)₂(CHO))₄Ti, Aldrich) em álcool isopropílico (razão molar 1:1). A solução (A) foi adicionada à solução (B) e submetida à forte agitação com sonda ultra-sônica em potência de 50 W por 2 minutos. A mistura foi mantida por 24 horas em repouso sob uma atmosfera saturada de álcool isopropílico. Finalmente, o gel resultante foi seco a 110°C por 16 horas e então calcinado por 16 horas. As temperaturas de calcinação foram 290, 450, 650 e 850°C.

A fim de se garantir uma melhor solubilização dos sais de cério e de cobre e acelerar a hidrólise do alcóxido quando adicionada à solução (B), a solução (A) foi mantida em pH próximo de 1. A quantidade de água adicionada à solução (A) foi tal que os sais fossem totalmente solubilizados e em quantidade excedente para garantir a hidrolização do alcóxido $\left(\frac{H_2O}{\text{alcóxido}} = 10 \right)$.

As temperaturas de eliminação da água e dos radicais orgânicos foram acompanhadas através da análise térmica diferencial (DTA) (detecta reações que envolvem liberação ou absorção de calor) e a 250°C todos os produtos de sínteses e água já foram eliminados.

Figura 5: Esquema do método de preparação dos catalisadores de cobre suportados sobre $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$.

Com relação às quantidades de cada componente na amostra, tomou-se o cuidado de escolher sempre valores estequiométricos entre a céria e a titânia que fossem iguais aos dos suportes. Na Tabela I estão mostradas as denominações utilizadas para os principais catalisadores, assim como para seus respectivos suportes, sendo que a quantidade de cada elemento está em unidades atômicas. Amostras adicionais com maiores teores de cério foram preparadas para estudos complementares.

Tabela I: Denominação dos principais catalisadores e seus respectivos suportes, em unidades atômicas.

Suporte	Catalisador (9%CuO)	Catalisador (18%CuO)
TiO_2	$\text{Ti}_{0,91}\text{O}_{1,91}\text{Cu}_{0,09}$	$\text{Ti}_{0,82}\text{O}_{1,82}\text{Cu}_{0,18}$
CeO_2	$\text{Ce}_{0,91}\text{O}_{1,91}\text{Cu}_{0,09}$	$\text{Ce}_{0,82}\text{O}_{1,82}\text{Cu}_{0,18}$
$\text{Ce}_{0,10}\text{Ti}_{0,90}\text{O}_2$	$\text{Ce}_{0,09}\text{Ti}_{0,82}\text{O}_{1,91}\text{Cu}_{0,09}$	$\text{Ce}_{0,082}\text{Ti}_{0,738}\text{O}_{1,82}\text{Cu}_{0,18}$
$\text{Ce}_{0,30}\text{Ti}_{0,70}\text{O}_2$	$\text{Ce}_{0,27}\text{Ti}_{0,64}\text{O}_{1,91}\text{Cu}_{0,09}$	$\text{Ce}_{0,246}\text{Ti}_{0,574}\text{O}_{1,82}\text{Cu}_{0,18}$
$\text{Ce}_{0,50}\text{Ti}_{0,50}\text{O}_2$	$\text{Ce}_{0,45}\text{Ti}_{0,46}\text{O}_{1,91}\text{Cu}_{0,09}$	$\text{Ce}_{0,41}\text{Ti}_{0,41}\text{O}_{1,82}\text{Cu}_{0,18}$

II.2. Caracterização textural por adsorção de N₂

A caracterização textural, quanto à área superficial S_{BET} , isoterma de adsorção/dessorção, e distribuição de poros (porosidade, tipo de poros, tamanho de poro) foi realizada por medidas de adsorção de N₂ a 77K utilizando um equipamento da Micromeritics, modelo AccuSorb 2100E pertencente ao Laboratório de Multi-usuários do IFSC-USP. Foi utilizado o programa desenvolvido naquele laboratório para o cálculo das isotermas e das distribuições de raio de poros.

II.3. Difratometria de raios-X

Os materiais sintetizados foram analisados por um difratômetro Rigaku Rotaflex automático, modelo RU 220B, utilizando radiação $K\alpha$ do cobre (40 kV/40 mA, 1,5405 Å) e filtro monocromador de Ni. O equipamento pertence ao Grupo de Cristalografia do IFSC-USP. O intervalo de varredura foi 20-60° (2 θ) com tamanho de passo igual a 0,02° e tempo do passo de 3,0 s (para o caso de catalisadores que tiveram seu tamanho de grão calculado). A identificação das fases cristalográficas foi realizada por comparação com os arquivos JCPDS N^{os} 21-1272, 21-1276, 43-1002 e 41-254 para TiO₂-anatase, TiO₂-rutilo, CeO₂-cerianita e CuO, respectivamente.

O tamanho médio dos cristalitos foi calculado pela equação de Scherrer (equações 2.1. e A1.18) [46]. A largura a meia altura dos picos devido ao tamanho das fendas, características da fonte de raios-X, divergência do feixe e o fato do feixe não ser monocromático foi calculado. Para tanto, um difratograma de referência do silício (Si) em pó com tamanho de grão igual a ~5 μm foi obtido [47] e com o seu pico principal em 28,44° (2 θ) (plano cristalográfico (111)) foi determinado o alargamento experimental da linha igual a 0,16° (2 θ). O mesmo conjunto experimental foi utilizado para se obter os difratogramas dos catalisadores e do silício.

$$D = K\lambda/(\beta_c - \beta_s)\cos\theta, \quad (2.1)$$

onde D é o tamanho do cristal do catalisador (em Å); λ é o comprimento de onda do raio-X (em Å); β_c e β_s são as larguras a meia altura dos picos principais de difração de raios-X do

catalisador e do silício (em radianos), respectivamente; o número $K = 0,89$ é um coeficiente; θ é o ângulo de difração.

II.4. Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HR-TEM)

As imagens das amostras obtidas por TEM foram adquiridas num HR-TEM da JEOL modelo JEM-3010 (operando a 300 kV e com resolução pontual igual a 0,17 nm) pertencente ao Laboratório de Microscopia Eletrônica do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) em Campinas. Os catalisadores foram ultrasonicamente dispersos em álcool isopropílico por 10 minutos e a suspensão foi depositada com o auxílio de uma seringa sobre filme de carbono 30 Å de espessura previamente evaporados em grades de Cu. As distâncias interplanares e os tamanhos dos cristalitos foram medidos por meio do programa computacional "Micrograph-GATAN".

II.5. Espectroscopia de absorção de raios-X (XAS)

As medidas de XAS a temperatura ambiente foram feitas na linha de luz XAFS do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) em Campinas (energia do anel igual a 1,37 GeV e feixe de corrente média entre 90-130 mA). O monocromador usado foi o de cristal duplo Si(111) para os experimentos feitos nas bordas K do Ti e do Cu e borda L_{III} do Ce. As intensidades dos fotos incidentes e transmitidos foram determinadas pelo modo padrão das câmaras de detectores de íons. Para os espectros EXAFS ("Extended X-ray Absorption Fine Structure"), no mínimo três varreduras foram adquiridas para cada amostra no intervalo de energia de 5700-6100 eV para a borda L_{III} do Ce e de 8900-9800 eV para a borda K do Cu, usando passos de 1.0 eV para o Ce e de 2 eV para o Cu. Os espectros XANES (X-Ray Absorption Near Edge Structure) na borda L_{III} do Ce e nas bordas K do Ti e do Cu foram adquiridos utilizando passos iguais a 0,5, 0,4 e 1,0 eV, respectivamente.

A análise dos dados de EXAFS foi feita em um microcomputador utilizando um programa escrito por Michalowicz [48], de acordo com procedimentos recomendados pelo "International Workshop on Standards and Criteria in XAFS" [49]. Após a remoção e normalização da absorção atômica, obteve-se a transformada de Fourier da oscilação

EXAFS, $k^3\chi(k)$, para o espaço R no intervalo de 3,2-12,0 Å⁻¹ para o Cu e 2,3-9,8 Å⁻¹ para o Ce. Para cada caso, a “Kaiser apodization window” com $\tau = 2,5$ foi usada. A energia da borda de absorção foi selecionada arbitrariamente no ponto de inflexão do espectro de absorção. A contribuição da primeira esfera de coordenação foi extrapolada através da transformada inversa de Fourier no espaço R e então ajustadas utilizando a fase e a amplitude de retroespalhamento experimentais.

A fase e a amplitude do retroespalhamento da ligação Cu-O foram extraídas do composto CuO ($N = 4$ and $R = 1,96$ Å). A análise quantitativa da esfera Ce-O foi feita tendo o composto CeO₂ como referência ($R_{\text{Ce-O}} = 2,34$ Å and $N_{\text{Ce-O}} = 8$). Para todos os ajustes nas bordas do Cu e do Ce, os erros foram estimados aproximadamente iguais a 0,01 Å para a distância e 5% para o número de vizinhos.

Para as comparações entre os diferentes espectros das amostras, os espectros XANES obtidos para as bordas L_{III} do Ce e K do Ti e do Cu tiveram o “background” removido e normalizados utilizando, como unidade, o ponto de inflexão da primeira oscilação EXAFS.

II.6. Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS)

As análises de XPS foram feitas em um espectrômetro da Kratos Analytical modelo XSAM HS sob ultra-alto vácuo ($\sim 5 \times 10^{-9}$ Torr) pertencente ao CCDM-UFSCar. Uma fonte de elétrons de Mg (linha K α , energia $h\nu = 1253,6$ eV) foi utilizada operando a 15 kV e 15 mA. Uma alta resolução foi obtida com o passo de energia do analisador igual a 20,0 eV. As amostras na forma de pó foram finamente espalhadas sobre um suporte de aço-inox e colocadas na câmara de vácuo sem pré-tratamento. Todas as medidas foram feitas a temperatura ambiente. O pico 1s do C de hidrocarbonetos (C-C ou C-H) centrado em 284,8 eV foi utilizado como referência interna para a energia absoluta. Para o ajuste das curvas obtidas dos espectros do nível 2p do Ti, 3d do Ce e 2p do Cu (deconvolução) foi utilizado um misto das funções Gaussiana/Lorentziana, tendo sido tomado a curva Shirley [50] como “background”. As composições atômicas foram obtidas com base nas áreas sob os picos, as quais foram calculadas utilizando o programa disponível no equipamento. Os fatores de sensibilidade para as análises quantitativas foram referenciados pelo pico 1s do F igual a 1.

II.7. Teste catalítico – Conversão do metanol

II.7.1. Equipamentos e parâmetros utilizados

Os testes catalíticos foram efetuados em um micro reator de leito fixo, a pressão atmosférica. A conversão do metanol foi testada no intervalo de temperatura de 160-310°C. O efluente do reator foi analisado por amostragem em linha em um cromatógrafo em fase gasosa da marca Shimadzu modelo GC-14B equipado com um detector de ionização (FID) e um de condutividade térmica (TCD) e uma coluna capilar Supel-Q de 60 m de comprimento, tendo como gás de arraste o N_2 e o H_2 foi utilizado no pré-tratamento dos catalisadores. O fluxograma simplificado da montagem está mostrado na Figura 6.

Figura 6: Fluxograma da unidade catalítica. (A) saturador, (B) banho-maria, (C) forno elétrico, (D) reator catalítico e o cromatógrafo gasoso (C.G.).

Todos os testes foram feitos em triplicata com um erro experimental na conversão do metanol igual a 2%. À seguir estão colocados alguns dos parâmetros referentes ao teste catalítico:

- Massa do catalisador = 150,0 mg;
- Massa de CuO = 13,5 mg (caso específico da análise catalítica de CuO não suportado, item III.6.1.);
- Razão entre o fluxo do gás de arraste (N_2) e o fluxo de metanol = 10 (velocidade espacial constante, isto é, tempo de contato fixo);
- Temperatura do banho-maria (saturador) = 32°C;

- Temperatura dos tubos de aço-inox e válvulas (mantidas por mantas aquecedoras e controladas por um reostato) = 32°C;
- Tempo do pré-tratamento = 1 hora;
- Tempo de reação = 20 minutos (tempo no qual a reação já havia alcançado o estado estacionário, conforme mostrado na Figura 7).

Figura 7: Conversão do metanol em função do tempo de reação obtida para o catalisador $\text{Ce}_{0,09}\text{Ti}_{0,82}\text{O}_{1,91}\text{Cu}_{0,09}$ calcinado a 450°C, sendo a temperatura de reação igual a 280°C.

O cálculo da conversão do metanol (C_{metanol}) foi feito através da equação (2.2):

$$C_{\text{Metanol}} = \frac{A_{\text{Padrão}} - A_{\text{Metanol}}}{A_{\text{Padrão}}} \cdot 100, \quad (2.2)$$

onde $A_{\text{Padrão}}$ é a área no cromatograma referente ao metanol quando este não interagiu com o catalisador e A_{Metanol} é a área referente ao metanol não convertido durante o teste catalítico.

Para o cálculo da seletividade foi utilizada a seguinte equação:

$$\text{Seletividade} = \frac{A_{E_i}}{\sum_{i=1}^4 A_{E_i}} \cdot 100, \quad (2.3)$$

onde A_{E_i} é a área no cromatograma referente ao efluente E_i do micro-reator, sendo que foi atribuído E_1 ao metanol, E_2 ao formiato de metila, E_3 ao formaldeído e E_4 ao CO_x (CO e CO_2).

II.7.2. Pré-tratamento com fluxo de H_2 –

Redução à temperatura programada (TPR)

Uma ativação prévia do catalisador foi feita pela redução do componente óxido de cobre, através de uma corrente de 7,0%vol. H_2/Ar a uma velocidade de aproximadamente 300 ml/h por 1 hora e temperatura em torno de 410°C para catalisadores calcinados a 450, 650 e 850°C e 250°C para catalisadores calcinados a 290°C. Uma vez que a reação de redução é muito exotérmica, a diluição do H_2 se faz necessária para evitar a sinterização dos catalisadores.

A temperatura de redução igual 290°C escolhida para o pré-tratamento dos catalisadores do presente projeto parece bastante adequada, pois está acima da temperatura de redução apresentada pelas possíveis espécies do óxido de cobre formada no sistema $CuO-CeO_2-TiO_2$ conforme explicitado na curva de H_2 -TPR apresentada na Figura 8. Este ensaio de TPR foi realizada no Laboratório de Catálise do Departamento de Engenharia Química da UFSCar.

Figura 8: Curva de H_2 -TPR do catalisador $Ce_{0,09}Ti_{0,82}O_{1,91}Cu_{0,09}$ calcinado a 450°C. Condições da análise: massa = 100mg, 10°C/min, fluxo 50 ml/min (5%vol. H_2 em N_2).

No gráfico da Figura 8 também está indicada a temperatura de redução usualmente reportada na literatura de TiO_2 comercial.

Capítulo III: Resultados e discussão

III.1. Análise textural

III.1.1. Área superficial específica – S_{BET}

III.1.1.a. Dependência com a temperatura de calcinação e teor de cério das amostras

A análise das áreas superficiais (S_{BET}) dos suportes calcinados a diferentes temperaturas (290, 450 e 650°C) mostrou-se bastante importante na identificação de diferenças no comportamento do processo de sinterização térmica conforme o acréscimo de cério ao suporte TiO_2 puro (Figura 9). Os valores S_{BET} obtidos para os suportes TiO_2 , $Ce_{0,10}Ti_{0,90}O_2$ e $Ce_{0,30}Ti_{0,70}O_2$ calcinados a 290°C foram iguais a 172, 164 e 133 m²/g, respectivamente. As áreas superficiais medidas destes mesmos suportes calcinados a 450°C foram 79, 118, 138 m²/g, respectivamente. As áreas dos suportes TiO_2 , $Ce_{0,10}Ti_{0,90}O_2$ tiveram sensíveis decréscimos, 54 e 28%, respectivamente, quando comparados com os resultados obtidos para os suportes calcinados a 290°C. Já o suporte $Ce_{0,30}Ti_{0,70}O_2$ praticamente manteve sua área quando calcinado a 450°C. Quando calcinados a 650°C estes suportes passaram a ter as seguintes áreas 15, 41 e 31 m²/g. O que representam reduções de 91, 75 e 77%, respectivamente. O caso extremo no decréscimo da área ocorreu com os suportes calcinados a 850°C, a esta temperatura as áreas superficiais passaram a ser < 5,0, 8,0 e < 5,0 m²/g, respectivamente.

O efeito de estabilização térmica da céria no suporte pode ser melhor verificado através da análise que se segue. A maior influência da temperatura de calcinação no valor S_{BET} foi observada no catalisador $Ti_{0,91}O_{1,91}Cu_{0,09}$ (Figura 10). Este quando calcinado a 450°C teve sua área superficial, 84 m²/g, reduzida em 45% se comparada ao valor obtido para o mesmo suporte calcinado a 290°C, 153 m²/g. Por outro lado, adições de 9 e 27% de cério a este catalisador ($Ce_{0,09}Ti_{0,82}O_{1,91}Cu_{0,09}$, $S_{BET} = 124m^2/g$ e $Ce_{0,27}Ti_{0,64}O_{1,91}Cu_{0,09}$, $S_{BET} = 105m^2/g$) fizeram com que essa redução passasse a ser menor, 19 e 31%,

respectivamente. O acréscimo de cério ao TiO_2 amenizou sua sinterização. A análise acima é verdadeira independentemente da presença de cobre, pois não foram observadas mudanças nos valores de S_{BET} desses catalisadores calcinados a 450°C devido a adição de cobre (Figura 11). Já os resultados obtidos para os catalisadores $\text{Ce}_{0,82}\text{Ti}_{0,09}\text{O}_{1,91}\text{Cu}_{0,09}$ e $\text{Ce}_{0,91}\text{O}_{1,91}\text{Cu}_{0,09}$ revelaram que o efeito da temperatura de calcinação sob suas áreas superficiais é pequeno. Evidenciando novamente que a presença de céria na matriz ajuda a manter a estabilidade térmica do catalisador.

Figura 9: Efeito do teor de cério e da temperatura de calcinação na área BET dos suportes $\text{Ce}_x\text{Ti}_y\text{O}_2$.

Figura 10: Efeito do teor de cério e da temperatura de calcinação na área BET dos catalisadores $\text{Ce}_x\text{Ti}_y\text{O}_{1,91}\text{Cu}_{0,09}$.

III.1.1.b. Dependência com o teor de cério no suporte

Uma vez que as áreas superficiais dos suportes nitidamente apresentaram uma forte dependência com a adição de cério ao TiO_2 puro, destaca-se este comportamento para suportes calcinados a 450°C , que pode ser acompanhado na Figura 9. A titânia apresentou uma área superficial igual a $79 \text{ m}^2/\text{g}$, que é 43 e 33% menor do que os valores obtidos para os suportes $\text{Ce}_{0,10}\text{Ti}_{0,90}\text{O}_2$ e $\text{Ce}_{0,30}\text{Ti}_{0,70}\text{O}_2$. As áreas destes últimos suportes mostraram-se próximas, os valores obtidos foram iguais a 118 e $138 \text{ m}^2/\text{g}$, respectivamente. A partir do suporte $\text{Ce}_{0,50}\text{Ti}_{0,50}\text{O}_2$ (de área igual a $92 \text{ m}^2/\text{g}$), os suportes $\text{Ce}_{0,70}\text{Ti}_{0,30}\text{O}_2$ e $\text{Ce}_{0,90}\text{Ti}_{0,10}\text{O}_2$ praticamente não mostraram diferenças de área superficial entre si e com relação ao CeO_2 , o valor médio medido para estes é igual a $67 \text{ m}^2/\text{g}$. Pode-se concluir que as matrizes com menores teores de cério são as que apresentaram maiores áreas.

Segundo estudos realizados por Yuan et al [51] em catalisadores de cobre suportados sobre TiO_2 para a combustão de partículas de fuligem de óleo diesel, a atividade catalítica do cobre foi intensificada pela presença de potássio. Este efeito foi atribuído à formação de óxidos misto K-Ti, o qual inibiu a sinterização do suporte TiO_2 e então aumentou a área superficial do catalisador. A adição de CeO_x ao catalisador $\text{CuO}_x/\text{TiO}_2$ ajudou na estabilização da área superficial e no aumento da atividade catalítica para combustão de CO, acetado de etila e etanol [24].

III.1.1.c. Dependência com teor de cobre nos catalisadores

O efeito da adição de cobre nos resultados de área BET está mostrado na Figura 11, para catalisadores calcinados a 450°C . Pode-se observar que não houve variação nos valores S_{BET} devido ao acréscimo de cobre aos suportes TiO_2 , $\text{Ce}_{0,10}\text{Ti}_{0,90}\text{O}_2$ e $\text{Ce}_{0,50}\text{Ti}_{0,50}\text{O}_2$. Para o suporte $\text{Ce}_{0,30}\text{Ti}_{0,70}\text{O}_2$ foi observada uma redução de 22% na área superficial quando adicionado de 9% de cobre. Por outro lado, a adição de óxido de cobre aos suportes com altos teores de cério (CeO_2 , $\text{Ce}_{0,90}\text{Ti}_{0,10}\text{O}_2$ e $\text{Ce}_{0,70}\text{Ti}_{0,30}\text{O}_2$) provocou uma sensível mudança nas áreas superficiais. Para estes, a diminuição do valor S_{BET} quando adicionados 9 e 18% cobre foi em média 62, 68 e 39%, respectivamente. Portanto, as matrizes com baixos teores de cério possuem uma estrutura na qual as áreas superficiais são menos afetadas pelo acréscimo de cobre.

Figura 11: Efeito do teor de cério e de cobre na área BET dos catalisadores $Ce_xTi_yO_{1,91}Cu_{0,09}$ calcinados a 450°C.

III.1.2. Isotermas de Adsorção de N_2

A síntese dos tipos de isotermas obtidas está mostrada na Tabela II.

As isotermas obtidas para os suportes calcinados a 290°C estão mostradas na Figura 12. O TiO_2 apresentou isoterma do tipo II (vide **Anexo I**, página 106), característica de materiais com predominância de macroporos, raios maiores que 50 nm. Já os suportes $Ce_{0,10}Ti_{0,90}O_2$ e $Ce_{0,30}Ti_{0,70}O_2$ apresentaram isotermas do tipo IV (vide **Anexo I**, página 106), típicas de materiais que possuem uma maior população de poros com raio entre 1,3 e 50 nm (região de mesoporos). De uma maneira geral, os volumes de gás adsorvido dos suportes diminuíram conforme a adição de cério à matriz TiO_2 . Estes valores medidos estão entre 72,5 e 159,8 cm^3/g , suportes $Ce_{0,30}Ti_{0,70}O_2$ e TiO_2 , respectivamente.

Os tipos de isotermas de adsorção obtidos para os suportes não se alteraram com o acréscimo de 9 e 18% de cobre ao suportes calcinados a 450°C, como pode ser observado através da comparação entre as isotermas mostradas nas Figuras 13-15. Ambos teor de cério e temperatura de calcinação exerceram uma forte dependência no tipo de isoterma.

Os perfis das isotermas conforme a adição de cério ao TiO_2 calcinados a 450°C foram idênticos aos apresentados pelos suportes calcinados a 290°C. As isotermas obtidas para aquela temperatura de calcinação estão mostradas na Figura 13. O TiO_2 apresentou isoterma do tipo II. Porém, para os suportes $Ce_{0,10}Ti_{0,90}O_2$, $Ce_{0,30}Ti_{0,70}O_2$ e $Ce_{0,50}Ti_{0,50}O_2$

observou-se isothermas do tipo IV. A fim de se acrescentar mais algumas informações sobre a mudança do tipo de isoterma segundo adição de cério ao suporte, foram feitas análises dos suportes com maiores teores de cério. Este estudo mostrou que as suportes CeO_2 , $\text{Ce}_{0,90}\text{Ti}_{0,10}\text{O}_2$ e $\text{Ce}_{0,70}\text{Ti}_{0,30}\text{O}_2$ apresentaram isothermas do tipo II. O volume de gás adsorvido diminuiu conforme a adição de cério às matrizes, os valores medidos estão entre 19,0 e 150,3 cm^3/g , para o CeO_2 e TiO_2 , respectivamente.

A isoterma de adsorção do suporte TiO_2 não sofreu mudanças ao ser calcinada a 650°C (Figura 16). Já os suportes $\text{Ce}_{0,10}\text{Ti}_{0,90}\text{O}_2$ e $\text{Ce}_{0,30}\text{Ti}_{0,70}\text{O}_2$ com o aumento da temperatura de calcinação para 650°C passaram a ser do tipo II, ao invés do tipo IV obtida para estes mesmos suportes calcinados a 290 e 450°C.

Uma vez que as áreas dos suportes TiO_2 , $\text{Ce}_{0,10}\text{Ti}_{0,90}\text{O}_2$ e $\text{Ce}_{0,30}\text{Ti}_{0,70}\text{O}_2$ calcinados a 850°C foram menores que 7 m^2/g , as isothermas não foram determinadas.

III.1.3. Histerese das isothermas de adsorção de N_2

As isothermas de adsorção de N_2 apresentam histerese que indicam uma transição morfológica dos materiais seguindo a mesma evolução das isothermas de adsorção conforme a adição de cério à matriz TiO_2 e aumento da temperatura de calcinação. E não mostraram serem funções da presença de cobre, o que pode ser verificado através das Figuras 13-15. A síntese dos resultados obtidos está mostrada na Tabela II.

A matriz TiO_2 calcinada a 290 e 450°C (Figuras 12 e 13) apresenta histerese do tipo H3 (vide **Anexo I**, página 106), encontrada em materiais cujos poros apresentam formatos de cunhas, cones ou placas paralelas. As histereses para os suportes $\text{Ce}_{0,10}\text{Ti}_{0,90}\text{O}_2$, $\text{Ce}_{0,30}\text{Ti}_{0,70}\text{O}_2$ e $\text{Ce}_{0,50}\text{Ti}_{0,50}\text{O}_2$ calcinados a 290 e 450°C são do tipo H2 (vide **Anexo I**, página 106), típicas de materiais de poros com morfologia irregular, tipo garrafa (poros cilíndricos abertos e fechados com estrangulações). As matrizes CeO_2 , $\text{Ce}_{0,90}\text{Ti}_{0,10}\text{O}_2$ e $\text{Ce}_{0,30}\text{Ti}_{0,70}\text{O}_2$ calcinadas a 450°C apresentaram histereses do tipo H3.

A histerese obtida para TiO_2 não sofreu alteração ao ser calcinadas a 650°C (Figura 16). No entanto, com o aumento da temperatura de calcinação dos suportes $\text{Ce}_{0,10}\text{Ti}_{0,90}\text{O}_2$ e $\text{Ce}_{0,30}\text{Ti}_{0,70}\text{O}_2$ para 650°C observou-se que as histereses se compõem de um misto dos tipos H2, apresentadas pelas mesmas matrizes calcinadas a 290 e 450°C , e do tipo H3, a mesma apresentada pelos suportes de maiores concentrações de cério na matriz.

Figura 12: Isothermas de adsorção de N_2 dos suportes $\text{Ce}_x\text{Ti}_y\text{O}_2$ calcinados a 290°C .

Figura 13: Isothermas de adsorção de N_2 dos suportes $\text{Ce}_x\text{Ti}_y\text{O}_2$ calcinados a 450°C .

Figura 14: Isotermas de adsorção de N_2 dos catalisadores $\text{Ce}_x\text{Ti}_y\text{O}_{1,91}\text{Cu}_{0,09}$ calcinados a 450°C .

Figura 15: Isothermas de adsorção de N_2 dos catalisadores $\text{Ce}_x\text{Ti}_y\text{O}_{1,82}\text{Cu}_{0,18}$ calcinados a 450°C .

Figura 16: Isotermas de adsorção de N_2 dos suportes $Ce_xTi_yO_2$ calcinados a $650^\circ C$.

III.1.4. Distribuição do raio de poros

As distribuições do raio de poros das amostras calcinadas a 290 , 450 e $650^\circ C$ mostraram-se praticamente monomodais, independentemente do acréscimo de cério e de cobre à matriz. A síntese dos resultados obtidos está mostrada na Tabela II.

III.1.4.a Dependência do raio de poro com a temperatura de calcinação e com o teor de cério do suporte

Os suportes TiO_2 , $Ce_{0,10}Ti_{0,90}O_2$ e $Ce_{0,30}Ti_{0,70}O_2$ calcinados a $290^\circ C$ (Figura 17) apresentaram raios de poro bem próximos entre si, cujo valor médio é igual a $(17,6 \pm 0,2) \text{ \AA}$ e os valores dV/dr correspondentes a estes raios foram $17,7 \cdot 10^{-3}$, $40,2 \cdot 10^{-3}$ e $20,9 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{g} \cdot \text{\AA}$, respectivamente.

Os suportes $Ce_{0,10}Ti_{0,90}O_2$ e $Ce_{0,30}Ti_{0,70}O_2$ calcinadas a $450^\circ C$ (Figura 18) também apresentaram raios de poro bem próximos entre si e o valor médio não se alterou quando comparado ao dos suportes calcinados a $290^\circ C$, anteriormente mencionadas. Já o raio de poro do suporte TiO_2 calcinado a $450^\circ C$ aumentou para $20,2 \text{ \AA}$. Os valores dV/dr medidos para o TiO_2 , $Ce_{0,10}Ti_{0,90}O_2$ e $Ce_{0,30}Ti_{0,70}O_2$ foram $6,0 \cdot 10^{-3}$, $26,8 \cdot 10^{-3}$ e $17,1 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{g} \cdot \text{\AA}$,

respectivamente. Estes valores se comparados aos apresentados pelos suportes calcinados a 290°C são menores, para o suporte TiO_2 diminuiu 66%, $\text{Ce}_{0,10}\text{Ti}_{0,90}\text{O}_2$ diminuiu 33% e $\text{Ce}_{0,30}\text{Ti}_{0,70}\text{O}_2$ diminuiu 18%.

O efeito da temperatura de calcinação nos valores dV/dr é bem visível a 650°C (Figura 19). Após passar por este tratamento a esta temperatura é praticamente impossível identificar picos centrais na curva de distribuição do raio de poros do suporte TiO_2 . Os raios dos poros dos suportes $\text{Ce}_{0,10}\text{Ti}_{0,90}\text{O}_2$ e $\text{Ce}_{0,30}\text{Ti}_{0,70}\text{O}_2$ deslocaram-se para valores maiores do que os apresentados pelos mesmos suportes calcinados a 290 e 450°C, 59,7 e 43,0 Å, respectivamente, representando aumentos de 70 e 60%. Os valores dV/dr medidos para estes últimos suportes foram $0,8 \cdot 10^{-3}$ e $2,7 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{g} \cdot \text{Å}$, respectivamente, representando diminuições de 98 e 87% com relação as apresentadas pelos mesmos suportes calcinados a 290°C.

III.1.4.b. Dependência do raio de poro com o teor de cério no suporte

As distribuições do raio de poros mostraram-se bastante influenciadas pelo acréscimo de cério ao suporte e a fim de explicitar este fato, segue uma análise mais detalhada sobre esta dependência para os suportes calcinados a 450°C (Figura 18).

Os pontos de máximo das distribuições do raio de poros dos suportes TiO_2 , $\text{Ce}_{0,10}\text{Ti}_{0,90}\text{O}_2$, $\text{Ce}_{0,30}\text{Ti}_{0,70}\text{O}_2$, $\text{Ce}_{0,50}\text{Ti}_{0,50}\text{O}_2$, $\text{Ce}_{0,70}\text{Ti}_{0,30}\text{O}_2$, $\text{Ce}_{0,90}\text{Ti}_{0,10}\text{O}_2$ e CeO_2 foram observados em 20,2, 17,7, 17,4, 17,1, 22,0, 19,5 e 16,0 Å, respectivamente. E os valores dV/dr foram $6,0 \cdot 10^{-3}$, $26,8 \cdot 10^{-3}$, $17,1 \cdot 10^{-3}$, $8,4 \cdot 10^{-3}$, $5,6 \cdot 10^{-3}$, $4,5 \cdot 10^{-3}$ e $3,3 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{g} \cdot \text{Å}$, respectivamente. Comparando o maior valores dV/dr (suporte $\text{Ce}_{0,10}\text{Ti}_{0,90}\text{O}_2$) com os medidos para os suportes $\text{Ce}_{0,30}\text{Ti}_{0,70}\text{O}_2$, $\text{Ce}_{0,50}\text{Ti}_{0,50}\text{O}_2$, $\text{Ce}_{0,70}\text{Ti}_{0,30}\text{O}_2$, $\text{Ce}_{0,90}\text{Ti}_{0,10}\text{O}_2$ e CeO_2 em termos de porcentagem, observa-se as seguintes diminuições conforme a adição de cério a matriz TiO_2 : 36, 69, 79, 83 e 87%, respectivamente. Uma vez que o valor dV/dr observado para o TiO_2 foi apenas $6,0 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{g} \cdot \text{Å}$, ficou evidente então que o acréscimo de cério conduz a um valor dV/dr maior até o teor igual a 50%. Para maiores teores de cério as distribuições apresentadas por estes suportes são bem próximas à da matriz TiO_2 .

A influência do pH das soluções precursoras nas características texturais dos suportes $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ (razão atômica 1/1 e calcinados a 450°C) preparados pelo método sol-gel foi estudada. Em condições ácidas, área superficial obtida foi igual a $66 \text{ m}^2/\text{g}$ e

diâmetro médio do poro 7,6 nm. Em condições básicas, o composto apresentou área superficial igual a 70 m²/g e diâmetro médio do poro 22,8 nm [52].

III.1.4.c. Dependência do raio de poro com o teor de cobre do catalisador

O efeito do teor de cobre na distribuição do raio de poros dos catalisadores calcinados a 450°C e as curvas estão mostradas na Figura 18 e 20.

Com o acréscimo de 9% de cobre aos suportes Ce_{0,10}Ti_{0,90}O₂, Ce_{0,30}Ti_{0,70}O₂, Ce_{0,50}Ti_{0,50}O₂, os raios dos poros praticamente não se alteraram, sendo o valor médio igual a $(18,8 \pm 0,4)$ Å. Os valores dV/dr medidos foram $40,7 \cdot 10^{-3}$, $34,8 \cdot 10^{-3}$ e $31,4 \cdot 10^{-3}$ cm³/g.Å. Quando comparados aos seus respectivos suportes mostraram-se 34, 51 e 73% maiores. A adição de cobre no suporte TiO₂ ocasionou um aumento de 42% no raio de poro (35,0 Å). Nos suportes com maiores teores de cério, as distribuições do raio de poros obtidas mostraram-se relativamente baixas, o que não permitiu destacar picos de máximo nestas curvas de distribuição.

Os valores dV/dr dos suportes Ce_{0,10}Ti_{0,90}O₂, Ce_{0,30}Ti_{0,70}O₂ e Ce_{0,50}Ti_{0,50}O₂ contendo 18% de cobre foram $20,9 \cdot 10^{-3}$, $27,0 \cdot 10^{-3}$ e $9,8 \cdot 10^{-3}$ cm³/g.Å. Representando diminuições de 49, 22 e 71% quando comparados com os medidos para os catalisadores com 9% de cobre. Os dois primeiros catalisadores apresentaram raios de poro iguais a 17,2 Å e a terceira 17,9 Å, respectivamente, ou seja, praticamente não mudaram com relação aos correspondentes catalisadores com 9% de cobre. No entanto, o acréscimo de 18% de cobre ao suporte TiO₂ apresentou uma curva bimodal centrada em 17,9 e 36,2 Å, de intensidade iguais a $17,9 \cdot 10^{-3}$ e $3,4 \cdot 10^{-3}$ cm³/g.Å, respectivamente. Nos catalisadores com maiores teores de cério, as distribuições do raio de poros obtidas mostraram-se relativamente baixas, o que não permitiu destacar picos de máximo nestas curvas de distribuição.

Figura 17: Distribuição do raio de poros dos suportes $\text{Ce}_x\text{Ti}_y\text{O}_2$ calcinados a 290°C .

Figura 18: Distribuição do raio de poros dos suportes $\text{Ce}_x\text{Ti}_y\text{O}_2$ calcinados a 450°C .

Figura 19: Distribuição do raio de poros dos suportes $\text{Ce}_x\text{Ti}_y\text{O}_2$ calcinados a 650°C .

Figura 20: Distribuição do raio de poros dos catalisadores $\text{Ce}_x\text{Ti}_y\text{O}_{1.91}\text{Cu}_{0.09}$ e $\text{Ce}_x\text{Ti}_y\text{O}_{1.82}\text{Cu}_{0.18}$, calcinados a 450°C .

Tabela II: Síntese dos dados obtidos através das isotermas/histereses de adsorção e das curvas de distribuição do raio de poros.

	Tipo de isoterma	Tipo de histerese	Raio do poro (Å)	Volume poroso (cm ³ /g Å). 10 ⁻³
T_{cal} = 290°C				
<u>Suporte</u>				
TiO ₂	II	H3	17,7	17,7
Ce _{0,10} Ti _{0,90} O ₂	IV	H2	17,9	40,2
Ce _{0,30} Ti _{0,70} O ₂	IV	H2	17,2	20,9
T_{cal} = 450°C				
<u>Suporte</u>				
TiO ₂	II	H3	20,2	6,0
Ce _{0,10} Ti _{0,90} O ₂	IV	H2	17,7	26,8
Ce _{0,30} Ti _{0,70} O ₂	IV	H2	17,4	17,1
Ce _{0,50} Ti _{0,50} O ₂	IV	H2	17,1	8,4
Ce _{0,70} Ti _{0,30} O ₂	II	H3	22,0	5,6
Ce _{0,90} Ti _{0,10} O ₂	II	H3	19,5	4,5
CeO ₂	II	H3	16,0	3,3
<u>Catalisador – 9% CuO</u>				
Ti _{0,91} O _{1,91} Cu _{0,09}	II	H3	35,0	7,6
Ce _{0,09} Ti _{0,82} O _{1,91} Cu _{0,09}	IV	H2	18,4	40,7
Ce _{0,27} Ti _{0,64} O _{1,91} Cu _{0,09}	IV	H2	18,7	34,8
Ce _{0,45} Ti _{0,46} O _{1,91} Cu _{0,09}	IV	H2	19,3	31,4
Ce _{0,27} Ti _{0,64} O _{1,91} Cu _{0,09}	II	H3	31,0	2,6
Ce _{0,82} Ti _{0,09} O _{1,91} Cu _{0,09}	II	H3	17,8	2,5
Ce _{0,91} O _{1,91} Cu _{0,09}	II	H3	-	-
<u>Catalisador - 18%CuO</u>				
Ti _{0,82} O _{1,82} Cu _{0,18}	II	H3	17,9 / 36,2	9,0 / 3,4
Ce _{0,082} Ti _{0,738} O _{1,82} Cu _{0,18}	IV	H2	17,2	20,9
Ce _{0,246} Ti _{0,574} O _{1,82} Cu _{0,18}	IV	H2	17,2	27,0
Ce _{0,41} Ti _{0,41} O _{1,82} Cu _{0,18}	IV	H2	20,2	9,8
Ce _{0,574} Ti _{0,246} O _{1,82} Cu _{0,18}	II	H3	18,7	3,0
Ce _{0,82} O _{1,82} Cu _{0,18}	II	H3	-	-
T_{cal} = 650°C				
<u>Suporte</u>				
TiO ₂	II	H2	-	-
Ce _{0,10} Ti _{0,90} O ₂	II	H2 + H3	43,0	2,7
Ce _{0,30} Ti _{0,70} O ₂	II	H2 + H3	59,7	0,8

III.1.5. Síntese dos resultados – Análise textural

Três importantes observações podem ser feitas sobre os resultados das áreas superficiais. Primeiro, os suportes com menores teores de cério apresentaram maiores áreas superficiais, além do mais a presença do cério foi necessária nas matrizes calcinadas a maiores temperaturas (450°C) para se obter áreas superficiais mais elevadas. Segundo, a adição de cobre mostrou-se menos influente na área BET de suportes com menores teores de cério, enquanto nos suportes ricos em cério a adição de cobre parece levar a uma maior sinterização. E finalmente, os suportes TiO_2 mostraram-se mais instáveis com o aumento de temperatura de calcinação, isto é, sujeito à sinterização térmica. A estabilidade pode ser maior com a adição de céria.

Através das curvas de histerese ficou constatado que a adição de cobre às matrizes não ocasionou uma mudança do tamanho ou formato dos poros. Por outro lado, ficou evidente que a variação da concentração de óxido de cério na matriz produz uma mudança significativa. Quanto menor a concentração de cério no suporte menor o tamanho de poros. Com relação a morfologia dos poros, à temperaturas de calcinação intermediárias, o acréscimo de pequenas quantidades de cério ao suporte TiO_2 , levou a formação de poros irregulares.

As distribuições dos raios de poros das amostras calcinadas a 290, 450 e 650°C mostraram-se praticamente monomodais. Ficou destacado que o aumento de temperatura de calcinação dos suportes fez com que os volumes de poros diminuíssem, independentemente da concentração de cério. Corroborando com os resultados de área superficial. Por outro lado, observou-se que a mudança para maiores raios de poro ocorreu somente à temperatura mais elevada (650°C). O acréscimo de cério a matriz TiO_2 , em certas concentrações (10-30% do suporte) é fundamental para se obter maiores volumes de poro. A adição de 9% de cobre aos suportes com menores teores de cério causou o aumento do volume de poro, porém não alterou o raio. O excesso de cobre diminuiu o volume de poro, sem alterar o raio.

III. 2. Difração de raios-X

III.2.1. Dependência com o teor de cério e de cobre no suporte e a temperatura de calcinação

A caracterização por difração de raios-X dos suportes e dos catalisadores com 9% de cobre calcinados a 290 e 450°C seguiram o mesmo padrão de comportamento conforme o aumento de cério na matriz, como pode ser observado nas Figura 21-23, e sendo assim serão discutidos somente os resultados dos catalisadores com 9% de cobre calcinados a 450°C.

Seguindo o desenvolvimento dos padrões de DRX na Figura 23 foi possível notar uma grande influência da adição de 9% de cério ao catalisador $\text{Ti}_{0,91}\text{O}_{1,91}\text{Cu}_{0,09}$, no qual somente uma fase bem definida de anatase pode ser observada ($25,3^\circ/2\theta$). Com a adição de cério, o difratograma mudou dando origem a picos largos de pouca intensidade, sendo o pico principal centrado na posição atribuída à fase anatase (101), e o pico principal atribuído à fase CeO_2 -cerianita começou a ser visível ($28,2$ - $28,3^\circ/2\theta$), porém de difícil indexação. As adições de 27 e 45% de cério tornaram os picos relativos à fase CeO_2 facilmente indexáveis, mas somente o pico principal da fase TiO_2 -anatase pode ser observado ($25,3^\circ/2\theta$). Portanto, os resultados de DRX para estes catalisadores revelaram a presença de duas fases cristalográficas, TiO_2 -anatase e CeO_2 -cerianita, e a quantidade destas fases depende da composição do suporte, porém independente da adição de cobre, como mencionado anteriormente. Possíveis explicações para o alargamento do pico principal da titânia com a presença de cério podem ser a pobre cristalinidade ou tamanho dos cristalitos inferiores à resolução do equipamento.

Com o propósito de verificar a possibilidade de formação de nanopartículas de TiO_2 , em especial para as amostras com 9% de cobre calcinadas a 450°C, os tamanhos médios destes cristalitos foram determinados pela equação de Scherrer. Um procedimento clássico para a aquisição dos difratogramas foi seguido para a correção dos alargamentos dos picos a meia altura como está explicitado no item II.3. Um resumo das fases cristalográficas e dos tamanhos dos cristalitos pode ser encontrado na Tabela III, onde nota-se que a adição de cério ao suporte fez com que o tamanho dos cristalitos da fase anatase diminuísse. Para o catalisador $\text{Ti}_{0,91}\text{O}_{1,91}\text{Cu}_{0,09}$, o diâmetro do cristalito foi igual a

12,3 nm e quando adicionado de 9, 27 e 45% de cério os cristalitos diminuíram 56, 75 e 80%, respectivamente.

Tabela III: Fases cristalinas observadas e tamanhos dos cristalitos obtidos através da equação de Scherrer para catalisadores com 9% de cobre calcinados a 450°C.

Catalisador	Fase cristalina	Tamanho do cristal* (nm)
$\text{Ti}_{0,91}\text{O}_{1,91}\text{Cu}_{0,09}$	TiO_2	12,3
$\text{Ce}_{0,09}\text{Ti}_{0,82}\text{O}_{1,91}\text{Cu}_{0,09}$	TiO_2 e CeO_2	5,4
$\text{Ce}_{0,27}\text{Ti}_{0,64}\text{O}_{1,91}\text{Cu}_{0,09}$	CeO_2 e TiO_2	3,1
$\text{Ce}_{0,45}\text{Ti}_{0,46}\text{O}_{1,91}\text{Cu}_{0,09}$	CeO_2 e TiO_2	2,4

*Ti: tamanho de cristalitos obtidos dos picos da fase TiO_2 -anatase.

Observou-se que as áreas superficiais dos catalisadores $\text{Ce}_{0,09}\text{Ti}_{0,82}\text{O}_{1,91}\text{Cu}_{0,09}$ e $\text{Ce}_{0,27}\text{Ti}_{0,64}\text{O}_{1,91}\text{Cu}_{0,09}$ calcinados a 450°C são superiores ao do catalisador $\text{Ti}_{0,91}\text{O}_{1,91}\text{Cu}_{0,09}$ (não adicionado de céria) consistente com o decréscimo do tamanho de cristalitos. Para maiores acréscimos de céria, a área superficial não apresentou o mesmo comportamento porque ocorre a formação de CeO_2 isolado (como visto por DRX), de menor área BET, contribuindo para a diminuição da área superficial total dos catalisadores.

O efeito causado no tamanho dos cristais de titânia pela adição de um segundo óxido foi reportado por Ramis et al. [53]. Eles estudaram o sistema WO_3/TiO_2 preparado pelo método de impregnação na razão 10/90, e adicionalmente reportaram que o óxido de tungstênio inibe a transformação da fase anatase para a fase rutilo, de menor área superficial.

Com relação à formação da fase cristalina CeO_2 isolada, resultados semelhantes foram publicados recentemente [24]. Neste trabalho, dados de DRX de óxidos de cobre suportados sobre titânia modificada por céria não mostraram picos referentes à fase cristalográfica CuO . Os catalisadores $\text{CuO}_x\text{-CeO}_x/\text{TiO}_2$ foram preparados pelo método de impregnação e as concentrações de cobre e cério foram calculadas levando-se em conta a área superficial do suporte pré-calcinado TiO_2 (42 m²/g). Sendo assim os catalisadores tinham 3 ou 12 mol de CuO/m^2 de área superficial de TiO_2 , o mesmo vale para CeO_2 . Eles concluíram que uma limitada quantidade de cério pode estar confinada à titânia com a finalidade de estabilizá-la, o excesso é segregado na forma de CeO_2 .

Um segundo trabalho sobre a influência do cério em catalisadores do tipo Cu/alumina comprovou que há dois tipos de CeO_2 na superfície da alumina. Um tipo proveniente de entidade altamente dispersas, que têm interações com o suporte e outro onde as partículas são relativamente grandes e têm propriedades mais próximas do óxido puro [54].

Os suportes e os catalisadores com 9% de cobre calcinados a 650 e 850°C apresentaram outras fases cristalográficas além daquelas anteriormente citadas e um resumo destas fases está colocado na Tabela IV.

Tabela IV: Fases cristalinas observadas nos suportes e nos catalisadores com 9% de cobre calcinados a 650 e 850°C.

	Fase cristalina	
	$T_{\text{cal}} = 650^\circ\text{C}$	$T_{\text{cal}} = 850^\circ\text{C}$
Suporte		
TiO_2	TiO_2 -anatase e rutilo	TiO_2 -rutilo
$\text{Ce}_{0,10}\text{Ti}_{0,90}\text{O}_2$	TiO_2 -anatase e rutilo e CeO_2	TiO_2 -rutilo e CeO_2
$\text{Ce}_{0,30}\text{Ti}_{0,70}\text{O}_2$	TiO_2 -anatase e rutilo e CeO_2	TiO_2 -rutilo e CeO_2
Catalisador		
$\text{Ti}_{0,91}\text{O}_{1,91}\text{Cu}_{0,09}$	TiO_2 -rutilo e CuO	TiO_2 -rutilo e CuO
$\text{Ce}_{0,09}\text{Ti}_{0,82}\text{O}_{1,91}\text{Cu}_{0,09}$	TiO_2 - anatase e rutilo, CeO_2 e CuO	TiO_2 -rutilo, CeO_2 e CuO
$\text{Ce}_{0,27}\text{Ti}_{0,64}\text{O}_{1,91}\text{Cu}_{0,09}$	TiO_2 -anatase e rutilo, CeO_2 e CuO	TiO_2 -rutilo, CeO_2 e CuO

As Figuras 24 e 25 mostram os difratogramas de raios-X dos suportes e dos catalisadores calcinados a 650°C, respectivamente. Os suportes calcinados a 650°C apresentaram o titânio em duas fases cristalográficas: TiO_2 -anatase e rutilo e as intensidades dos picos principais destas duas fases deixaram de ser próximas para maiores teores de cério (30%), quando a formação da fase CeO_2 -cerianita é acentuada. No suporte $\text{Ce}_{0,30}\text{Ti}_{0,70}\text{O}_2$ a fase anatase nitidamente predominou em comparação com a rutilo. Com relação aos resultados dos catalisadores, o difratograma do catalisador $\text{Ti}_{0,91}\text{O}_{1,91}\text{Cu}_{0,09}$ calcinado a 650°C revelou a presença de somente uma fase do titânio, a TiO_2 -rutilo, além da CuO-tenorite. O difratograma do catalisador $\text{Ce}_{0,09}\text{Ti}_{0,82}\text{O}_{1,91}\text{Cu}_{0,09}$ exibiu timidamente picos centrais referentes às fases TiO_2 -anatase e CeO_2 , sem contar as fases TiO_2 -rutilo e CuO-tenorite. No difratograma do catalisador $\text{Ce}_{0,27}\text{Ti}_{0,64}\text{O}_{1,91}\text{Cu}_{0,09}$ foram identificadas

fases bem definidas de TiO_2 -anatase e CeO_2 , porém a fase TiO_2 -rutilo apareceu timidamente, e não é indexável. Dois fatos devem ser destacados com relação aos resultados das análises das amostras calcinadas a 650°C e que dizem respeito aos acréscimos de cobre e cério à matriz. A adição de cobre ao suporte TiO_2 favoreceu a formação da estrutura TiO_2 -rutilo em detrimento à TiO_2 -anatase, porém a adição de cério favoreceu a estabilização desta segunda fase.

Segundo Lopez et al. [55], a transição da fase anatase - rutilo ocorre por volta de 700°C e se completa a 950°C . O método sol-gel quando processado a pH muito ácido (que é o presente caso), faz com que a hidrólise do alcóxido de titânio seja mais rápida do que sua polimerização, desta maneira um número maior de grupos hidroxilas (OH) liga-se ao gel- TiO_2 (veja o esquema das reações envolvidas no processo na página 9). Este gel ao ser calcinado libera os grupos OH, formando assim muitos defeitos, que são vacâncias de titânio e oxigênio. Estes defeitos são responsáveis por promoveram a transição de fase anatase para rutilo a uma menor temperatura, explicando a presença no suporte puro TiO_2 calcinada a 650°C (Figura 24) a fase rutilo, além da anatase. O acréscimo de CuO tem o mesmo papel de uma impureza que catalisa o transporte de massa (portanto de defeitos formados durante o processo sol-gel) para a região de nucleação da fase rutilo (de maior densidade de massa) favorecendo a transição de fase.

Sabe-se que a transformação de fase anatase - rutilo está relacionada com vários fatores tais como condições de preparação, precursores, dopantes, morfologia da partícula etc. Um trabalho que serve como exemplo da influência do dopante na inibição da transformação anatase – rutilo foi estudado por Lin et al. [22]. Neste trabalho, os resultados das difrações de raio-X de misturas de TiO_2 e 0,5% em massa de óxidos de terra raras revelaram que a presença destes óxidos também podem inibir a transformação de fase de anatase para rutilo durante a calcinação. Mesmo para temperaturas moderadamente elevadas este efeito foi observado, isto é, menor 650°C para $\text{TiO}_2/\text{La}_2\text{O}_3$, 700°C para $\text{TiO}_2/\text{Y}_2\text{O}_3$ ou CeO_2 . A inibição da transformação de fase foi atribuída a estabilização da fase anatase pelos óxidos de terras raras na vizinhança através da formação de ligações Ti-O-terras raras. Na interface dos óxidos, átomos de titânio substituem os elementos terras raras na rede destes últimos formando sítios Ti tetraédricos (em La_2O_3 e Y_2O_3) e sítios Ti octaédricos (CeO_2). A interação entre diferentes átomos de Ti tetraédricos ou entre Ti tetraédrico e Ti octaédricos inibe a transformação de fase para rutilo.

A transição da fase anatase para a fase rutilo esta relacionada com o grau de empacotamento das partículas, uma vez que a transformação inicia-se com a nucleação da fase rutilo na anatase e o núcleo cresce através da partícula de anatase até completar o processo [56]. Os núcleos são favoravelmente formados em sítios de imperfeições, especialmente em contornos de grão. Este processo é acompanhado pela sinterização dos cristais de anatase.

Uma explicação similar a anterior para a inibição da transformação de fase anatase – rutilo foi dada para o sistema $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ (razão 30/70) [57]. A estabilização da fase anatase ocorre pela proximidade da fase SiO_2 através da interface Ti-O-Si. Na interface, os átomos da titânia substituem os átomos da rede tetraédrica da sílica formando sítios de Ti tetraédricos. A interação entre estas espécies e os sítios de Ti octaédricos da anatase previne a transformação para rutilo. A rede da sílica “bloqueia” as espécies Ti-O na interface com a titânia prevenindo a nucleação necessária para a transformação. Esta interação Ti-O-Si na interface da titânia também foi sugerida ser responsável por estabilizar os domínios de TiO_2 , prevenindo a aglomeração e conseqüente o crescimento.

No presente trabalho, a diminuição do tamanho dos cristalitos e a inibição da transformação de fase da titânia com a adição de céria, estão consistentes com os resultados do aumento da área superficial e inibição da sinterização dos suportes acrescidos de céria. Todos estes resultados indicam que a adição de CeO_2 à matriz modifica o mecanismo de formação das fases da titânia. O efeito da céria provavelmente é diminuir os níveis de distorções da rede, inibindo a nucleação dos cristais e conseqüentemente a transição de fase da titânia a menor temperatura. Adicionalmente uma interação entre CeO_2 e a superfície da titânia (interação que será verificada e discutida novamente nos itens relativos às próximas técnicas) deve estar envolvida não somente na inibição da transição de fase como também na inibição da sinterização de TiO_2 , explicando a maior área superficial das amostras acrescidas de céria (e calcinadas a temperaturas superiores a 450°C) e a diminuição do tamanho dos cristalitos de TiO_2 com a adição de CeO_2 .

Os difratogramas de raios-X dos suportes e dos catalisadores calcinados a 850°C podem ser observados nas Figuras 26 e 27, respectivamente. Os suportes apresentaram somente as fases TiO_2 -rutilo e CeO_2 -cerianita e quando acrescidos de 9% de cobre todos os catalisadores passaram a exibir também a fase CuO-tenorite.

Com relação à presença de fases cristalográficas relativas ao cobre, como pode ser observado, nenhuma fase correspondente aos padrões de difração de CuO foi observada

nas amostras contendo 9% de cobre calcinados à 290°C e 450°C (Figuras 21-23). No entanto, o aumento da temperatura de calcinação levou ao aparecimento de picos de difração relativos ao CuO-tenorite. A sinterização de pequenas partículas de cobre dispersas devido ao aumento de temperatura sobre a matriz é uma possível explicação para este resultado. Além do mais, nenhuma solução sólida foi identificada uma vez que mudanças dos picos de difração não foram observadas.

Figura 21: Difrátogramas de raios-X dos catalisadores: (a) $\text{Ti}_{0.91}\text{O}_{1.91}\text{Cu}_{0.09}$, (b) $\text{Ce}_{0.09}\text{Ti}_{0.82}\text{O}_{1.91}\text{Cu}_{0.09}$, (c) $\text{Ce}_{0.45}\text{Ti}_{0.46}\text{O}_{1.91}\text{Cu}_{0.09}$ e (d) $\text{Ce}_{0.91}\text{O}_{1.91}\text{Cu}_{0.09}$, calcinados a 290°C. (*) fase TiO_2 -anatase e (■) fase CeO_2 -cerianita.

Figura 22: Difrátogramas de raios-X dos suportes: (a) TiO_2 , (b) $\text{Ce}_{0.10}\text{Ti}_{0.90}\text{O}_2$, (c) $\text{Ce}_{0.30}\text{Ti}_{0.70}\text{O}_2$, (d) $\text{Ce}_{0.50}\text{Ti}_{0.45}\text{O}_2$ (e) CeO_2 , calcinados a 450°C . (*) fase TiO_2 -anatase e (■) fase CeO_2 -cerianita.

Figura 23: Difrátogramas de raios-X dos catalisadores: (a) $\text{Ti}_{0.91}\text{O}_{1.91}\text{Cu}_{0.09}$, (b) $\text{Ce}_{0.09}\text{Ti}_{0.82}\text{O}_{1.91}\text{Cu}_{0.09}$, (c) $\text{Ce}_{0.27}\text{Ti}_{0.64}\text{O}_{1.91}\text{Cu}_{0.09}$, (d) $\text{Ce}_{0.45}\text{Ti}_{0.46}\text{O}_{1.91}\text{Cu}_{0.09}$ (e) $\text{Ce}_{0.91}\text{O}_{1.91}\text{Cu}_{0.09}$, calcinados a 450°C . (*) fase TiO_2 -anatase e (■) fase CeO_2 -cerianita.

Figura 24: Difrátogramas de raios-X dos suportes: (a) TiO_2 , (b) $\text{Ce}_{0.10}\text{Ti}_{0.90}\text{O}_2$ e (c) $\text{Ce}_{0.30}\text{Ti}_{0.70}\text{O}_2$, calcinados a 650°C . (*) fase TiO_2 -anatase, (+) fase TiO_2 -rutile e (■) fase CeO_2 -cerianita.

Figura 25: Difrátogramas de raios-X dos catalisadores: (a) $\text{Ti}_{0.91}\text{O}_{1.91}\text{Cu}_{0.09}$, (b) $\text{Ce}_{0.09}\text{Ti}_{0.82}\text{O}_{1.91}\text{Cu}_{0.09}$ e (c) $\text{Ce}_{0.27}\text{Ti}_{0.64}\text{O}_{1.91}\text{Cu}_{0.09}$ (*) fase TiO_2 -anatase, calcinados a 650°C . (+) fase TiO_2 -rutile e (■) fase CeO_2 -cerianita.

Figura 26: Difratogramas de raios-X dos suportes: (a) TiO_2 , (b) $\text{Ce}_{0.10}\text{Ti}_{0.90}\text{O}_2$ e (c) $\text{Ce}_{0.30}\text{Ti}_{0.70}\text{O}_2$, calcinados a 850°C . (+) fase TiO_2 -rutilo e (■) fase CeO_2 -cerianita.

Figura 27: Difratogramas de raios-X dos catalisadores: (a) $\text{Ti}_{0.91}\text{O}_{1.91}\text{Cu}_{0.09}$, (b) $\text{Ce}_{0.09}\text{Ti}_{0.82}\text{O}_{1.91}\text{Cu}_{0.09}$ e (c) $\text{Ce}_{0.27}\text{Ti}_{0.64}\text{O}_{1.91}\text{Cu}_{0.09}$, calcinados a 850°C . (+) fase TiO_2 -rutilo e (■) fase CeO_2 -cerianita.

III.2.2. Dependência com o teor de cério e de cobre no suporte

A Figura 28 mostra os difratogramas dos catalisadores com 18% de cobre calcinados a 450°C. Apesar da grande quantidade de cobre nas amostras, cristalitos de CuO formaram-se somente nos catalisadores $\text{Ce}_{0,574}\text{Ti}_{0,246}\text{O}_{1,82}\text{Cu}_{0,18}$ e $\text{Ce}_{0,82}\text{O}_{1,82}\text{Cu}_{0,18}$, de mais alto teor de cério, o que fornece indicações de que o cobre à baixa concentração (9%) encontra-se na forma de pequenas partículas de CuO dispersas sobre a matriz. E em especial para as matrizes com alto teor de cério, o óxido de cobre deve fazer parte de volumes maiores do que em matrizes pobres em céria, explicando a detecção por DRX das partículas de CuO cristalizadas (sinterizadas) somente sob as primeiras matrizes. Cabe lembrar que, as áreas superficiais mostraram-se dependentes do acréscimo de cobre somente para os catalisadores de alto teor de cério.

Em nenhum dos difratogramas foi observado picos de difração referentes à fase Cu_2O .

Segundo Larsson e Andersson [15], os quais estudaram catalisadores do tipo $\text{CuO}_x\text{-CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, a baixos teores de cobre, o cobre apresentou-se na forma de aluminato de cobre sobre a alumina e em altos teores, além da fase anterior, o cobre apareceu na forma de cristalitos de CuO. Eles concluíram que a distribuição das espécies de cobre depende não somente da concentração de cobre mas também de cério.

Catalisadores de CuO-CeO_2 foram estudados por Lamonier et al. [58] com diferentes razões atômicas Cu/Ce denominadas CeCu_x . Eles observaram CuO cristalizados a partir de $x = 0,5$, fracamente para $\text{CeCu}_{0,5}$ e CeCu_1 e mais intensamente para $x \geq 2$. Além do mais, a análise de DRX sugere que uma solução sólida foi formada. O cobre foi intersticialmente incorporado à rede de CeO_2 , causando uma mudança do pico principal da céria. Estes catalisadores foram preparados pelo método de precipitação. A observação da fase CuO segregada à altas concentrações de cobre em catalisadores do tipo Cu-Ce(La)-O também foi feita por Liu e Flytzani-Stephanopoulos [59]. Além do mais, eles concluíram que somente uma pequena quantidade de cobre é necessária para promover a oxidação de CO. O excesso de cobre forma “bulks” de CuO, os quais contribuem pouco para a atividade catalítica. Fases contendo cobre não foram detectadas em catalisadores do tipo Cu/TiO_2 pobres em cobre como consequência da sensibilidade e limites de tamanho da técnica de DRX [19].

Figura 28: Difratoigramas de raios-X das amostras: (a) $\text{Ti}_{0,82}\text{O}_{1,82}\text{Cu}_{0,18}$, (b) $\text{Ce}_{0,082}\text{Ti}_{0,738}\text{O}_{1,82}\text{Cu}_{0,18}$, (c) $\text{Ce}_{0,246}\text{Ti}_{0,574}\text{O}_{1,82}\text{Cu}_{0,18}$, (d) $\text{Ce}_{0,41}\text{Ti}_{0,41}\text{O}_{1,82}\text{Cu}_{0,18}$ (e) $\text{Ce}_{0,574}\text{Ti}_{0,246}\text{O}_{1,82}\text{Cu}_{0,18}$ e (f) $\text{Ce}_{0,82}\text{O}_{1,82}\text{Cu}_{0,18}$, calcinados a 450°C . (*) fase TiO_2 -anatase e (■) fase CeO_2 -cerianita.

III.2.3. Síntese dos resultados – DRX

Algumas observações obtidas da análise de DRX devem ser destacadas. (1) A distribuição das fases cristalográficas TiO_2 e CeO_2 depende do teor de cério na matriz TiO_2 -anatase, a adição de cério à matriz modifica o mecanismo de formação de TiO_2 conduzindo inibição da transição de fase anatase - rutilo, a cristaltos de titânia de menor tamanho e a prevenção da sinterização das amostras; (2) A distribuição das fases cristalográficas TiO_2 -rutilo e anatase depende: (a) da temperatura de calcinação, em temperaturas mais altas (850°C) somente a fase rutilo é formada, (b) da adição de cobre, a qual favoreceu a formação da estrutura TiO_2 -rutilo em detrimento à TiO_2 -anatase quando calcinados a 650°C e (c) da adição de cério que favoreceu a estabilização desta segunda fase também quando calcinados a 650°C ; (3) A formação de cristaltos de CuO depende da temperatura de calcinação das amostras (a partir de 650°C) e também do alto teor de cério, quando o cobre encontra-se mais exposto superficialmente; (4) nenhuma formação de solução sólida foi identificada através das análises dos difratogramas.

III.3. Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HR-TEM)

A aquisição das imagens dos catalisadores pela técnica de HR-TEM mostrou-se bastante interessante uma vez que os resultados de difração de raios-X apontaram uma forte tendência na diminuição dos tamanhos de cristalitos de TiO_2 -anatase com a adição de cério ao suporte de catalisadores contendo 9% de cobre calcinados à 450°C . A HR-TEM trata-se de uma técnica que fornece diretamente informações sobre a distância interplanar dos cristais e conseqüentemente possibilita identificar a fase cristalográfica do cristalito (com o auxílio de cartas cristalográficas e conhecimento prévio do material analisado), assim como o tamanho dos cristais. A Tabela V mostra quais os catalisadores e a referência que tiveram suas imagens obtidas e a média dos tamanhos dos cristalitos de TiO_2 -anatase. Em geral, a média dos tamanhos dos cristalitos foi calculada com base na observação de 20 cristais, sendo que para cada catalisador foram obtidas aproximadamente 18 imagens. Algumas dessas imagens estão mostradas nas Figuras 29-34, onde são apontadas as distâncias interplanares, a fase que se trata o cristal observado (TiO_2 ou CeO_2) e o tamanho do cristalito de TiO_2 -anatase. A tabela VI mostra os planos cristalográficos $\{h k l\}$ encontrados para os cristalitos de CeO_2 e TiO_2 , suas respectivas distâncias interplanares e intensidades segundo as cartas cristalográficas.

Tabela V: Catalisadores e referências que tiveram suas imagens obtidas e o tamanho médio dos cristalitos de TiO_2 -anatase.

Referência	Tamanho médio dos cristais de TiO_2 -anatase ($t \pm 10\%$ (nm))
TiO_2	(14 x 19)
Catalisadores	
$\text{Ti}_{0,91}\text{O}_{1,91}\text{Cu}_{0,09}$	(15 x 18)
$\text{Ce}_{0,09}\text{Ti}_{0,82}\text{O}_{1,91}\text{Cu}_{0,09}$	(12 x 13)
$\text{Ce}_{0,27}\text{Ti}_{0,64}\text{O}_{1,91}\text{Cu}_{0,09}$	(6 x 7)
$\text{Ce}_{0,45}\text{Ti}_{0,46}\text{O}_{1,91}\text{Cu}_{0,09}$	(4 x 5)
$\text{Ce}_{0,41}\text{Ti}_{0,41}\text{O}_{1,82}\text{Cu}_{0,18}$	(4 x 5)

Observando a Tabela V e as Figuras 29-34 é evidente a diminuição do tamanho dos cristalitos de TiO_2 -anatase com a adição de cério ao suporte dos catalisadores de cobre, em comum acordo com os resultados de DRX. Com relação à análise textural, tanto a referência TiO_2 quanto o catalisador $\text{Ti}_{0,91}\text{O}_{1,91}\text{Cu}_{0,09}$ apresentaram áreas superficiais menores que a apresentada pelo catalisador $\text{Ce}_{0,09}\text{Ti}_{0,82}\text{O}_{1,91}\text{Cu}_{0,09}$ (79, 84, 124 m^2/g , respectivamente), em concordância com o fato da existência de menores cristalitos de TiO_2 . No entanto, para maiores adições de cério (27, 45 e 41%) a área superficial decaiu (105 e 80 e 86 m^2/g , respectivamente), enquanto que os tamanhos dos cristais diminuíram. Isso aconteceu porque ocorreu a formação de CeO_2 isolado, como observado por DRX, de bem menor área superficial (25 m^2/g), contribuindo para a diminuição da área superficial total.

Em nenhuma das imagens obtidas foram encontrados cristais referentes ao cobre, mesmo para o catalisador com 18% de cobre ($\text{Ce}_{0,41}\text{Ti}_{0,41}\text{O}_{1,82}\text{Cu}_{0,18}$), corroborando com os resultados de DRX. Vale a pena colocar que as distâncias interplanares deste cristal que correspondem aos picos de difração mais intensos são iguais a 2,524 e 2,324 Å.

Tabela VI: Planos cristalográficos {h k l} encontrados para os cristalitos de CeO_2 e TiO_2 e suas respectivas distâncias interplanares e intensidades (I) segundo as cartas cristalográficas.

	{h k l}	d (Å)	I
TiO_2-anatase			
	1 0 1	3,520	100
	2 0 0	1,892	35
	0 0 4	2,431	20
CeO_2-cerianite			
	1 1 1	3,124	100
	2 2 0	1,913	46

Figura 29: Imagem obtida por HR-TEM da referência TiO_2 -anatase.

Figura 30: Imagem obtida por HR-TEM do catalisador $\text{Ti}_{0,91}\text{O}_{1,91}\text{Cu}_{0,09}$.

Figura 31: Imagem obtida por HR-TEM do catalisador $\text{Ce}_{0,09}\text{Ti}_{0,82}\text{O}_{1,91}\text{Cu}_{0,09}$.

Figura 32: Imagem obtida por HR-TEM do catalisador $\text{Ce}_{0.27}\text{Ti}_{0.64}\text{O}_{1.82}\text{Cu}_{0.18}$.

Figura 33: Imagem obtida por HR-TEM do catalisador $\text{Ce}_{0,45}\text{Ti}_{0,46}\text{O}_{1,91}\text{Cu}_{0,09}$.

Figura 34: Imagem obtida por HR-TEM do catalisador $\text{Ce}_{0,41}\text{Ti}_{0,41}\text{O}_{1,82}\text{Cu}_{0,18}$.

III.4. Absorção de raios-X (XAS)

Um grande número de estudos tem sido feito com o propósito de investigar a estrutura dos sistemas CuO-TiO₂ e CuO-CeO₂ e somente um para investigar óxidos de cobre suportados sobre titânia modificada por céria [24]. Pouca informação existe sobre o ambiente local e estado de oxidação deste último sistema, que podem ser muito bem elucidados pela técnica de espectroscopia de absorção de raio-X (XAS) [60]. Duas técnicas de XAS foram utilizadas neste estudo: XANES (X-ray absorption near-edge structure) e EXAFS (extended X-ray absorption fine structure). O objetivo desta parte do trabalho é investigar a influência na ordem local e na estrutura eletrônica das espécies devido às adições de cério e cobre ao suporte TiO₂. Os resultados das análises por XAS estão colocados conforme o elemento de análise.

III.4.1. Borda K do Ti - XANES

O espectro XANES pode ser dividido em duas regiões: a primeira região, chamada de pré-borda, é a região de baixa energia que no caso do titânio está compreendida no intervalo 4966-4980 eV. A região pós-borda de absorção se estende 50 eV após o valor tomado como sendo a energia de ionização do elemento, neste caso o pico denominado C mostrado na Figura 35. Os picos observados na região da pré-borda originam-se de transições de elétrons para o estado excitado, mas como estas excitações eletrônicas ocorrem no átomo absorvedor, elas são fortemente moduladas pela vizinhança do átomo a curta e média distância (< que 100 átomos absorvedores). Portanto a pré-borda contém informações estruturais e eletrônicas.

Figura 35: Espectro XANES da fase TiO_2 anatase.

O espectro da borda K do Ti da fase TiO_2 -anatase obtido como referência é muito similar aos apresentados pela literatura [60-63] e está mostrado na Figura 36 juntamente com os espectros dos catalisadores. TiO_2 -anatase tem uma estrutura tetragonal contendo 12 átomos por unidade de célula com $a_0 = 3,784 \text{ \AA}$ e $c_0 = 9,514 \text{ \AA}$ e está coordenado com seis oxigênios a duas diferentes distâncias Ti-O: quatro a $1,934 \text{ \AA}$ e duas outras a $1,980 \text{ \AA}$ [62]. Todos os catalisadores parecem ter o Ti na fase anatase, como identificada pela técnica de DRX. A comparação entre os espectros da referência e os espectros dos catalisadores mostra algumas diferenças com a adição de cério nas transições da pré-borda (4965-4980 eV) e da pós-borda (4980-5020 eV).

Figura 36: Espectro XANES da borda K do Ti da referência e dos catalisadores, (a) TiO_2 -anatase, (b) $\text{Ti}_{0,91}\text{O}_{1,91}\text{Cu}_{0,09}$, (c) $\text{Ce}_{0,09}\text{Ti}_{0,82}\text{O}_{1,91}\text{Cu}_{0,09}$, (d) $\text{Ce}_{0,27}\text{Ti}_{0,64}\text{O}_{1,91}\text{Cu}_{0,09}$ e (e) $\text{Ce}_{0,41}\text{Ti}_{0,41}\text{O}_{1,82}\text{Cu}_{0,18}$.

A fim de detalhar as características da pré-borda, a Figura 37 mostra a mesma série de espectros da Figura 36, porém para um intervalo de energia menor (4966-4980 eV). Em todos os catalisadores, pelo menos três picos na pré-borda são observados e alguns deles têm suas intensidades fortemente moduladas pelo aumento do teor de cério: as intensidades dos picos A1 (4968,8 eV) e A3 (4971,9 eV) decresceram e o pico A2 (4970,9 eV) tornou-se mais pronunciado e parece dominar para o catalisador $\text{Ce}_{0,41}\text{Ti}_{0,41}\text{O}_{1,82}\text{Cu}_{0,18}$. A intensidade do pico B (4974,6 eV) não mudou significativamente.

Figura 37: Espectro XANES da borda K do Ti no intervalo de 4966–4980 eV da referência e dos catalisadores, (a) TiO_2 -anatase, (b) $\text{Ti}_{0,91}\text{O}_{1,91}\text{Cu}_{0,09}$, (c) $\text{Ce}_{0,09}\text{Ti}_{0,82}\text{O}_{1,91}\text{Cu}_{0,09}$, (d) $\text{Ce}_{0,27}\text{Ti}_{0,64}\text{O}_{1,91}\text{Cu}_{0,09}$ e (e) $\text{Ce}_{0,41}\text{Ti}_{0,41}\text{O}_{1,82}\text{Cu}_{0,18}$.

Com a finalidade de identificar a origem das transições na região da pré-borda da borda K do Ti, foram feitos cálculos para vários modelos de compostos (“clusters” de diferentes tamanhos) usando a teoria de espalhamento-múltiplos de um elétron (MS) com o código XANES CONTINUUM [60]. Os pesquisadores tiveram uma ótima concordância entre dados experimentais e cálculos teóricos para esta região de transição, que foram atribuídos às transições proibidas (A1, A2 e A2) do orbital $1s$ do Ti central para o orbital $3d$ Ti ou O $2p$ da vizinhança. Estas transições tornam-se permitidas quando ocorre a hibridização dos orbitais $4p$ (Ti central)- $3d$ (Ti 1º vizinho) em um sítio com simetria de inversão [60, 65, 66], como no caso do Ti localizado em um tetraedro tipo TiO_4 ou em um sítio tipo pirâmide quadrada (^{51}TiO) O_4 [67].

Os três picos A1, A2, e A3 correspondem a transições do foto-absorvedor Ti (estado $1s$) para o orbital $4p$ do átomo central hibridizado com o orbital $3d$ do primeiro vizinho Ti, com caráter principalmente d [60]. E a estrutura B é originada das transições do foto-absorvedor Ti (estado $1s$) para o orbital $4p$ do átomo central hibridizado com o orbital $4s$ do primeiro vizinho Ti e/ou com orbital $2p$ do O, com caráter principalmente p [60]. Os tripletos ocorrem não somente devido à existência de diferentes maneiras de hibridização entre os orbitais envolvidos (isto é, devido ao campo cristalino) como foi assinalado por Waychumas [65], mas segundo Wu et al. [60], é devido também às duas diferentes

distâncias Ti-Ti (segunda esfera de coordenação). Quatro átomos de Ti à 3,039 Å contribuem com os picos A1 e A2, enquanto que quatro outros à 3,784 Å contribuem com os picos A1 e A3.

Luca et al. [61] e Chen et al. [68] observaram um aumento do pico A2 em suas amostras de TiO₂ com o decréscimo do tamanho da partícula. Os primeiros autores investigaram a relação entre a estrutura de nanocristalitos de anatase e propriedades eletrônicas (preparado pelo método sol-gel). Eles assinalaram a componente A2 em 4970,9 eV ao Ti penta-coordenado na superfície da estrutura e/ou as espécies de Ti associadas com a superfície. Além do mais, o aumento da intensidade do pico A2 foi relacionado com o decréscimo do tamanho das partículas de titânia. Os últimos autores estudaram nanopartículas de TiO₂ (19 Å) comparando seus espectros na borda K do Ti com espectros de Ti em sítios octaédricos de um “bulk” de anatase (500 Å). Os dados de XANES revelaram o aumento de titânio na superfície em sítios penta-coordenados como resultado de distorções de sítios Ti em menores nanopartículas de TiO₂.

Uma maneira de distinguir a coexistência de Ti das camadas superficiais do “bulk” da titânia é obter espectros XAFS de partículas com diferentes tamanhos, uma vez que as características tornam-se mais evidentes [23]. Segundo este trabalho, à medida que o tamanho das partículas torna-se menor, mais átomos de Ti estão sobre a superfície em um ambiente anisotrópico, causando distorções ao redor dos átomos de Ti em uma unidade octaédrica TiO₆. Farges et al. [69] mostrou que compostos de vidro de TiO₂ podem ter seus números de coordenação determinados a partir da normalização da altura da pré-borda versus posição da energia na pré-borda da borda K do Ti. Baseado nestes autores, titânio com coordenações ^{4l}Ti, ^{15l}Ti e ^{16l}Ti são associados aos seguintes picos de energia 4969,5, 4970,5 e 4971,5 eV.

Estudos recentes reportam o efeito da adição de óxido de cério em catalisadores do tipo Co-SiO₂ sobre o tamanho das partículas de cobalto, sobre a reducibilidade do cobalto e sobre a performance catalítica [38]. O óxido de cério também mostrou ter efeitos sobre óxidos de IrO₂/TiO₂ conforme estudos de Alves et al. [36, 37]. O CeO₂ não formou solução sólida com IrO₂ e/ou TiO₂, atuando na composição da mistura como um agente dispersante dos cristalitos de IrO₂ e/ou (Ir,Ti)O₂, resultando num aumento da área superficial ativa dessas misturas.

A região da pós-borda da borda K do espectro XANES do Ti contém um número de transições cuja origem é bem entendida, e a maioria dos estudos assinala a transições

permitidas do tipo dipolo eletrônico. Alguns autores atribuíram o pico denominado C à transições para o dipolo $4p$ do átomo central hibridizado com o orbital $2p$ do O, os picos D e E à transições do orbital central $1s$ do Ti para estado np do vizinho Ti [23, 60, 61], as estruturas D são de estados np de Ti de esferas mais altas [60].

No presente trabalho foi observada uma dependência entre as características da pós-borda e a adição de cério nos catalisadores: o pico C (4980,1 eV) desapareceu e os picos D (4989,1 eV) e E (5003,5 eV) perderam suas intensidades e se alargaram. O alargamento dos picos nesta região foi identificado à medida que os tamanhos das partículas analisadas eram menores [23, 67]. Duas explicações foram colocadas para estas mudanças espectrais: um aumento da fração da superfície de TiO_2 e a não-homogeneidade da estrutura de rede em nanopartículas [23].

Levando-se em conta todas as propostas mencionadas acima se pode inferir que a intensidade do pico A2 dos catalisadores aumentou com o decréscimo do tamanho dos cristalitos e o aumento do teor de cério. Ao mesmo tempo em que, a intensidade do pico A3, que é assinalada a coordenação ^{6l}Ti , decresceu reforçando a afirmação da distorção dos sítios. As variações observadas nas transições pós-borda estão também correlacionadas com o decréscimo do tamanho dos cristalitos de TiO_2 .

Os dados de DRX e TEM corroboram com os resultados da presente análise. Ambas análises também levaram à constatação da diminuição das partículas de TiO_2 -anatase com a adição de céria. Com relação à análise textural, a área superficial dos catalisadores decresceu para teores de cério maiores que 45%, o que a princípio parece contraditório com a diminuição do tamanho dos cristalitos de TiO_2 . Porém, deve-se lembrar que a fase cristalina CeO_2 isolada nos catalisadores possui área superficial pequena (o catalisador $\text{Ce}_{0,91}\text{O}_{1,91}\text{Cu}_{0,09}$ possui área superficial igual a $25 \text{ m}^2/\text{g}$), contribuindo para a diminuição da área BET total.

III.4.2. Borda L_{III} do Ce – XANES/EXAFS

A Figura 38 mostra os espectros XANES da borda L_{III} do Ce dos catalisadores e da referência CeO_2 . O CeO_2 tem uma estrutura cristalina do tipo fluorita-cúbica na qual os íons cério estão arranjados em uma rede cfc (cúbica de fase centrada) e os oxigênios preenchem todos os sítios intersticiais, contendo 12 átomos por célula unitária com $a_0 = 5,411 \text{ \AA}$.

Figure 38: Espectro XANES da borda L_{III} do Ce XANES da referência e dos catalisadores, (a) CeO_2 referência, (b) $Ce_{0,91}O_{1,91}Cu_{0,09}$, (c) $Ce_{0,27}Ti_{0,64}O_{1,91}Cu_{0,09}$, (d) $Ce_{0,09}Ti_{0,82}O_{1,91}Cu_{0,09}$ e (e) $Ce_{0,41}Ti_{0,41}O_{1,82}Cu_{0,18}$.

Os picos denominados *a*, *b* e *c* são encontrados nos espectros de Ce(IV). O pico *a* é devido à transição $2p_{3/2} \rightarrow (4f^0)5d$, enquanto que o pico *b* corresponde à transição de $2p_{3/2} \rightarrow (4f^1\bar{L})5d$ onde um elétron é transferido do orbital ligante $\bar{L}$ (isto é, $2p$ do oxigênio) para a camada $4f$ do Ce [70-73]. O pico *c* é assinalado à transição $2p_{3/2} \rightarrow 4f$, que é proibida pela regra de seleção, $\Delta l = \pm 1$. A hibridização dos orbitais $5d-4f$ permite a transição como um pequeno pico [70, 72-74]. A posição e a área do pico *b* relativa ao pico *a* dependem do ambiente químico do átomo de Ce [70]. O espectro do Ce(III) apresenta somente um único pico, denominado *d*, originado da transição $2p_{3/2} \rightarrow (4f^1)5d$ [70, 72-74].

Nos espectros XANES da referência CeO_2 , os picos principais *a* e *b* podem ser observados e estão separados por aproximadamente 7 eV, em boa concordância com resultados da literatura [70, 72, 73]. Estas duas componentes também foram detectadas nos espectros dos catalisadores com razão da intensidade e posição de energia próximas aos valores encontrados para a referência, exceto pelo catalisador $Ce_{0,09}Ti_{0,82}O_{1,91}Cu_{0,09}$. Uma vez que o pico denominado *c*, referente à presença da espécie Ce(III), não apareceu nos espectros das amostras, parece que os átomos de cério estão em um complexo tetravalente.

No espectro XANES do catalisador $Ce_{0,09}Ti_{0,82}O_{1,91}Cu_{0,09}$, a distância entre os picos principais *a* e *b* e suas intensidades relativas mostraram-se diferentes dos valores obtidos para os demais. O pico *b* neste catalisador está posicionado a menor valor que nas outras

amostras, ao passo que a intensidade do pico *b* relativa ao pico *a* é menor, o que não ocorreu nos outros catalisadores. As dependências na posição e na intensidade relativa são causadas pela sensibilidade do pico *b* ao ambiente químico, e podem ser usadas como um indicador do caráter iônico/covalente característico do orbital 5*f* do Ce(IV) [70, 72, 73]. Sendo assim este catalisador teve sua distância Ce-O1 distorcida das apresentadas pelo CeO₂-referência e pelos outros catalisadores. Este resultado foi confirmado pelos espectros EXAFS da borda L_{III} do Ce.

Os espectros EXAFS da borda L_{III} do Ce dos catalisadores e do CeO₂ estão mostrados na Figura 39. Como podem ser observados, os espectros dos catalisadores Ce_{0,27}Ti_{0,64}O_{1,91}Cu_{0,09} e Ce_{0,41}Ti_{0,41}O_{1,82}Cu_{0,18} apresentaram oscilações similares ao do espectro EXAFS do CeO₂, enquanto que as do catalisador Ce_{0,09}Ti_{0,82}O_{1,91}Cu_{0,09} são bastante diferentes. Estas diferenças podem ser melhor analisadas através das transformadas de Fourier dos espectros EXAFS na Figura 40. O catalisador Ce_{0,09}Ti_{0,82}O_{1,91}Cu_{0,09} mostrou uma ordem local diferente da apresentada pela referência e pelos demais catalisadores. Nos catalisadores com maiores teores de cério, o segundo pico (entre 3 e 5 Å) que estão relacionados com as ligações Ce-Ce e Ce-O (segundos vizinhos) puderam ser observados, contudo eles possuem uma menor intensidade que no CeO₂.

Figura 39: Espectro EXAFS da borda L_{III} da referência e dos catalisadores, (a) CeO₂, (b) Ce_{0,09}Ti_{0,82}O_{1,91}Cu_{0,09}, (c) Ce_{0,27}Ti_{0,64}O_{1,91}Cu_{0,09} e (d) Ce_{0,41}Ti_{0,41}O_{1,82}Cu_{0,18}.

Figura 40: Transformada de Fourier dos espectros EXAFS da borda L_{III} do Ce mostrados na Figura 39, (°) CeO_2 referência, (—) $Ce_{0,09}Ti_{0,82}O_{1,91}Cu_{0,09}$, (□) $Ce_{0,27}Ti_{0,64}O_{1,91}Cu_{0,09}$ e (■) $Ce_{0,41}Ti_{0,41}O_{1,82}Cu_{0,18}$.

A fase e a amplitude utilizadas nas simulações dos espectros EXAFS foram obtidas da referência CeO_2 e os resultados são exibidos na Tabela VII. Os catalisadores $Ce_{0,27}Ti_{0,64}O_{1,91}Cu_{0,09}$ e $Ce_{0,41}Ti_{0,41}O_{1,82}Cu_{0,18}$ apresentaram uma primeira esfera de coordenação bastante similar à da referência. Já para o catalisador $Ce_{0,09}Ti_{0,82}O_{1,91}Cu_{0,09}$ não foi possível simular os espectros EXAFS nas mesmas condições utilizadas nas simulações dos demais catalisadores. No entanto, uma boa simulação foi obtida levando-se em conta duas esferas de coordenação para o espectro, sendo que o número médio de primeiros vizinhos foi igual a 8 e a distância média Ce-O1 2,32 Å. Resultados similares aos do catalisador $Ce_{0,09}Ti_{0,82}O_{1,91}Cu_{0,09}$ foram obtidos por Briois [75].

Das análises dos espectros da borda L_{III} do Ce foi possível concluir que Ce^{4+} é a espécie presente em todos os catalisadores corroborando com os resultados de DRX e imagens dos cristalitos de CeO_2 obtidas por TEM. Através da análise do fator Debye-Waller, σ , pode-se dizer que os catalisadores com maiores teores de cério apresentaram suas ordens locais similares à da referência, enquanto que o catalisador com 9% de cério exibiu um grau de distorção mais alto.

Tabela VII: Simulações dos resultados dos espectros EXAFS da borda L_{III} do Ce obtidas para a CeO_2 -referência e para os catalisadores.

Amostra	N / Ce-O ($\pm 0,5$)	R (Å) ($\pm 0,02$)	σ (Å) ($\pm 0,01$)
CeO_2	8,0	2,34	-
$Ce_{0,09}Ti_{0,82}O_{1,91}Cu_{0,09}$	6,2	2,25	0,07
	2,2	2,40	0,13
$Ce_{0,27}Ti_{0,64}O_{1,91}Cu_{0,09}$	7,9	2,32	0,06
$Ce_{0,41}Ti_{0,41}O_{1,82}Cu_{0,18}$	7,8	2,31	0,06

III.4.3. Borda K do Cu – XANES/EXAFS

Os espectros XANES da borda K do Cu foram obtidos para as referências CuO (Cu^{2+} em uma simetria quadrada) e Cu_2O (Cu^{1+} coordenado por dois oxigênios) e para os catalisadores e podem ser vistos na Figura 41.

Com a finalidade de distinguir melhor as características dos espectros XANES, as derivadas dos espectros das referências CuO e Cu_2O (Figura 42) foram obtidas e evidenciaram a energia da borda de absorção em 8984,3 e 8980,5 eV, respectivamente, em boa concordância com resultados reportados na literatura [76, 77]. Para o caso dos catalisadores a mesma transição está localizada em aproximadamente 8986,4 eV. Muito embora as posições dos picos sejam sujeitas a suaves modificações devido a mudanças pequenas no estado eletrônico ou na simetria local das espécies Cu, é necessário levar em conta que a literatura reporta esta transição para espécies Cu^{2+} em simetria octaédrica em 8986,5 eV. Os compostos $Cu(OH)_2$ [18, 76-78] e $Cu(CH_3CO_2)_2 \cdot H_2O$ [18] são exemplos que possuem esta simetria.

Com relação aos espectros dos catalisadores, o pico A (9016,0 eV) desapareceu e o pico B (8997,9 eV) tornou-se alargado com o acréscimo de cério, não há nenhuma explicação para este fato.

Figura 41: Espectros XANES da borda K do Cu, (I) das referências, (■) CuO e (□) Cu₂O; e (II) dos catalisadores: (a) Ti_{0,91}O_{1,91}Cu_{0,09}, (b) Ce_{0,09}Ti_{0,82}O_{1,91}Cu_{0,09}, (c) Ce_{0,27}Ti_{0,64}O_{1,91}Cu_{0,09} e (d) Ce_{0,41}Ti_{0,41}O_{1,82}Cu_{0,18}.

Figura 42: Primeira derivada dos espectros XANES da borda K do Cu mostrados na Figura 41, das referências (■) CuO e (□) Cu₂O, e dos catalisadores (○) Ti_{0,91}O_{1,91}Cu_{0,09}, (□) Ce_{0,09}Ti_{0,82}O_{1,91}Cu_{0,09} e (●) Ce_{0,41}Ti_{0,41}O_{1,82}Cu_{0,18}.

Os espectros EXAFS da borda K do Cu dos catalisadores parecem similares entre si, porém algumas diferenças com relação ao espectro do CuO podem ser notadas (Figura 43). As transformadas de Fourier desses espectros podem ser obtidas na Figura 44. A posição do pico principal, que corresponde à primeira esfera de coordenação Cu-O (entre 1,1 - 2,0 Å) é similar para todos os catalisadores e para o CuO.

Figura 43: Espectros EXAFS da borda K do Cu da referência e dos catalisadores, (a) CuO, (b) Ti_{0,91}O_{1,91}Cu_{0,09}, (c) Ce_{0,09}Ti_{0,82}O_{1,91}Cu_{0,09} e (d) Ce_{0,41}Ti_{0,41}O_{1,82}Cu_{0,18}.

Figure 44: Amplitude da transformada de Fourier dos espectros EXAFS da borda K do Cu mostrados na Figura 43, (■) CuO, (○) $\text{Ti}_{0,91}\text{O}_{1,91}\text{Cu}_{0,09}$, (□) $\text{Ce}_{0,09}\text{Ti}_{0,82}\text{O}_{1,91}\text{Cu}_{0,09}$ e (●) $\text{Ce}_{0,41}\text{Ti}_{0,41}\text{O}_{1,82}\text{Cu}_{0,18}$.

A fase e a amplitude utilizadas nas simulações da primeira esfera de coordenação dos espectros EXAFS foram obtidas da referência CuO (Tabela VIII). Nos catalisadores $\text{Ti}_{0,91}\text{O}_{1,91}\text{Cu}_{0,09}$ e $\text{Ce}_{0,09}\text{Ti}_{0,82}\text{O}_{1,91}\text{Cu}_{0,09}$, os números de coordenação calculados foram aproximadamente 4,0 Å e as distâncias Cu-O mostraram-se um pouco menores do que a da referência CuO. Um resultado diferente foi obtido para o catalisador $\text{Ce}_{0,41}\text{Ti}_{0,41}\text{O}_{1,82}\text{Cu}_{0,18}$. Algumas tentativas de simular com duas esferas de coordenação Cu-O foram feitas, mas não tiveram sucesso.

Tabela VIII: Simulações dos resultados obtidos dos espectros EXAFS da borda K do Cu obtido para os catalisadores.

Amostras	N / Cu-O ($\pm 0,4$)	R (Å) ($\pm 0,01$)	σ (Å) ($\pm 0,01$)
CuO	4,0	1,96	-----
$\text{Ti}_{0,91}\text{Cu}_{0,09}\text{O}_{1,91}$	4,0	1,95	0,04
$\text{Ce}_{0,09}\text{Ti}_{0,82}\text{Cu}_{0,09}\text{O}_{1,91}$	3,8	1,95	0,05
$\text{Ce}_{0,41}\text{Ti}_{0,41}\text{Cu}_{0,18}\text{O}_{1,82}$	3,0	1,97	0,02

III.4.4. Síntese dos resultados – XAS

As análises dos espectros da borda K do Ti mostraram um aumento das distorções dos sítios do Ti com a redução do número de coordenação quando a concentração de cério é aumentada e o tamanho dos cristalitos de TiO_2 -anatase decrescem. As variações observadas nas transições na região da pós-borda estavam também correlacionadas com o decréscimo do tamanho dos cristalitos de TiO_2 -anatase.

As análises por XANES da borda L_{III} do Ce confirmaram que os átomos presentes estão na forma tetravalente. Apesar do número médio de primeiros vizinhos ao redor do átomo de cério ser igual a 8 e a distância média Ce-O 2,32 Å para todos os catalisadores estudados, a análise dos espectros EXAFS do catalisador $\text{Ce}_{0,09}\text{Ti}_{0,82}\text{Cu}_{0,09}\text{O}_{1,91}$ (o de menor teor de cério na matriz) indicaram que a estrutura local ao redor dos átomos de Ce estavam altamente distorcida.

Com relação às análises da borda K do Cu, uma nova série de medidas foi realizada no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS-Campinas). A proposta de utilização da linha XAS teve o intuito de implementar as análises da borda K do Cu os espectros XANES/EXAFS das referências $\text{Cu}(\text{OH})_2$ e $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ e dos catalisadores com uma razão sinal/ruído maior que as anteriormente coletadas, a fim de se ter um intervalo em k maior para as simulações. Os catalisadores analisados são $\text{Ti}_{0,91}\text{O}_{1,91}\text{Cu}_{0,09}$, $\text{Ce}_{0,09}\text{Ti}_{0,82}\text{O}_{1,91}\text{Cu}_{0,09}$, $\text{Ce}_{0,64}\text{Ti}_{0,27}\text{O}_{1,91}\text{Cu}_{0,09}$, $\text{Ce}_{0,41}\text{Ti}_{0,41}\text{O}_{1,82}\text{Cu}_{0,18}$.

III.5. Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS)

As análises de XPS foram feitas tendo em vista dois estudos principais: (1) investigação da dependência da valência e dos tipos de espécies dos componentes superficiais dos catalisadores com o teor de cério dos catalisadores contendo 9% de cobre e (2) investigação da dependência da composição superficial dos catalisadores com: (2.a.) o teor de cério no suporte, (2.b.) o teor de cério dos catalisadores contendo 9% de cobre, (2.c.) teor de cobre no suporte $\text{Ce}_{0,10}\text{Ti}_{0,90}\text{O}_2$ e (2.d.) temperatura de calcinação do catalisador $\text{Ce}_{0,09}\text{Ti}_{0,82}\text{O}_{1,91}\text{Cu}_{0,09}$.

III.5.1. Investigação das valências e das espécies dos componentes superficiais dos catalisadores - Dependência com o teor de cério no suporte dos catalisadores contendo 9% de cobre

A análise dos resultados obtidos pela técnica de XPS dos elementos componentes dos suportes calcinados a 450°C conforme adição de cério forneceu informações não somente dos estados de oxidação, como também das possíveis espécies existentes de cada elemento. Uma vez que os espectros de XPS dos suportes mostraram um comportamento independente da presença do cobre serão apresentados somente os estudos realizados para os catalisadores contendo 9% de cobre. Os valores das energias de ligação (B.E.) dos picos principais dos elementos estudados obtidos a partir dos espectros de XPS para os catalisadores e as referências TiO_2 -anatase, $\text{Ti}_{0,91}\text{O}_{1,91}\text{Cu}_{0,09}$, CeO_2 , $\text{Ce}_{0,91}\text{O}_{1,91}\text{Cu}_{0,09}$, CuO e Cu_2O são mostrados na Tabela IX, além dos picos referentes ao nível 1s do oxigênio pertencentes a rede e ao grupo OH^- . Os resultados e as discussões estão colocados conforme o elemento de análise.

Tabela IX: Valores das energias de ligação (B.E.) dos principais picos dos espectros de XPS das referências e dos catalisadores.

Amostras	B.E. eV			
	Cu $2p_{3/2}$	Ti $2p_{3/2}$	Ce $3d_{5/2}$	O 1s
				OH ⁻ O _{rede}
CeO ₂	-	-	882,7	531,7 529,4
TiO ₂	-	459,0	-	531,7 530,1
Ce _{0,91} O _{1,91} Cu _{0,09}	933,7	-	882,3	531,4 529,4
Ti _{0,91} O _{1,91} Cu _{0,09}	933,7	459,0	-	531,4 529,4
Ce _{0,09} Ti _{0,82} O _{1,91} Cu _{0,09}	933,6	459,2/460,8	883,4	532,1 530,5
Ce _{0,27} Ti _{0,64} O _{1,91} Cu _{0,09}	933,8	459,3/460,6	882,6	531,5 530,0
Ce _{0,45} Ti _{0,46} O _{1,91} Cu _{0,09}	934,0	458,9/460,7	882,6	531,6 529,9
CuO	933,9	-	-	531,8 529,9
Cu ₂ O	932,1	-	-	531,9 530,2

• Espectros de XPS do nível 2p do Ti

A Figura 45 mostra a evolução dos espectros de XPS obtidos para o nível 2p do Ti dos catalisadores com 9% de cobre conforme o acréscimo de cério, além do espectro das referências Ti_{0,91}O_{1,91}Cu_{0,09} e TiO₂-anatase.

Carley et al. [79] executaram um minucioso estudo de identificação e caracterização de superfícies de filmes finos de óxidos de titânio por XPS. Neste artigo, os autores estabeleceram que as energias de ligação 458,9, 457,5 e 455,3 eV do pico $2p_{3/2}$ do Ti são referentes às espécies Ti⁴⁺, Ti³⁺ e Ti²⁺, sendo suas separações spin-órbita ($2p_{3/2}$ e $2p_{1/2}$) iguais a 6,0, 5,0 e 5,5 eV. Lu et al. [80] atribuíram as posições dos picos $2p_{3/2}$ às energias de ligações 458,8, 457,5 e 455,1 eV para TiO₂, Ti₂O₃ e TiO, respectivamente, encontrados na superfície policristalina de titânio metálico após tratamentos específicos. A energia de ligação referente a uma determinada componente spin-órbita aumenta com o estado de oxidação do elemento. A razão, tendo como exemplo os óxidos de titânio, é que 18 elétrons do íon Ti⁴⁺ sentem uma maior força de atração do núcleo com uma carga positiva igual a 22, que os 19 elétrons do íon Ti³⁺ com uma carga positiva 22.

O duplete 2p do Ti do espectro da referência TiO₂-anatase apresentou suas componentes spin-órbita em 459,0 eV ($2p_{3/2}$) e 464,6 eV ($2p_{1/2}$), as energias de ligação e a

intensidade relativa (2:1) mostraram-se comparáveis às encontradas na literatura [21, 79, 80]. Para o catalisador $\text{Ti}_{0,91}\text{O}_{1,91}\text{Cu}_{0,09}$, os picos $2p_{3/2}$ e $2p_{1/2}$ do espectro do titânio foram ajustados por picos únicos correspondentes ao Ti^{4+} em uma estrutura tetragonal. Enquanto que, o espectro do catalisador $\text{Ce}_{0,09}\text{Ti}_{0,82}\text{O}_{1,91}\text{Cu}_{0,09}$ teve suas componentes melhor ajustadas por duas curvas cada uma delas. Um conjunto dessas componentes foi assinalado ao titânio em um sítio tetragonal ($2p_{3/2}$ em 459,2 eV e $2p_{1/2}$ em 464,0 eV) e o segundo conjunto spin-órbita deslocado para maiores valores de energias ($2p_{3/2}$ em 460,8 eV e $2p_{1/2}$ em 466,6 eV), ambas espécies com mesmo estado de oxidação.

As componentes spin-órbita dos espectros dos catalisadores $\text{Ce}_{0,27}\text{Ti}_{0,64}\text{O}_{1,91}\text{Cu}_{0,09}$ e $\text{Ce}_{0,45}\text{Ti}_{0,46}\text{O}_{1,91}\text{Cu}_{0,09}$ também foram melhor ajustadas levando-se em conta a presença dessas duas espécies. Analisando as áreas sob os picos $2p_{3/2}$ das duas espécies de Ti conclui-se que o número de titânio superficial com número de oxidação igual a +4 numa estrutura diferente da espécie tetragonal é crescente com as sucessivas adições de cério ao suporte. No catalisador $\text{Ce}_{0,09}\text{Ti}_{0,82}\text{O}_{1,91}\text{Cu}_{0,09}$ esta segunda espécie do titânio representou 31%, no catalisador $\text{Ce}_{0,27}\text{Ti}_{0,64}\text{O}_{1,91}\text{Cu}_{0,09}$ 45% e no catalisador $\text{Ce}_{0,45}\text{Ti}_{0,46}\text{O}_{1,91}\text{Cu}_{0,09}$ 65% na superfície. Por tanto, os resultados de XPS indicam a presença crescente de uma segunda espécie de Ti sobre a superfície da amostra, quando o teor de céria é aumentado.

Estudos de XPS de outros sistemas também identificaram a presença de uma segunda fase do titânio ocorrendo a maiores valores de energia de ligação. A análise de XPS revelou a forte interação entre TiO_2 e SiO_2 [81]. A energia de ligação do pico $2p_{3/2}$ em amostras de baixos teores de titânia esta localizada em 460,0 eV. Esta mudança para maiores valores de energia foi explicada pelo aumento nos potenciais de interação devido ao decréscimo do número de coordenação do Ti e ao encurtamento da ligação Ti-O, que sugere a inserção dos cátions Ti^{4+} nos sítios da sílica. Vale a pena lembrar que nos óxidos o número de coordenação de Ti^{4+} é 6 e do Si^{4+} é 4 devido à diferença dos raios iônicos: $\text{Ti}^{4+} = 0,68 \text{ \AA}$ e $\text{Si}^{4+} = 0,39 \text{ \AA}$.

Stakheev et al. estudaram o sistema $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ [82], eles concluíram que para baixas concentrações de TiO_2 ($\text{TiO}_2 \leq 85\%$, em massa), forma-se uma solução homogênea de Ti em SiO_2 . Para estas composições, o pico $2p_{3/2}$ do Ti nos espectros de XPS alargou-se para maior valor de energia de ligação do que o encontrado em TiO_2 puro, indicando a inserção dos íons de Ti^{4+} nos sítios tetraédricos da rede da sílica.

Resultados similares aos trabalhos anteriormente citados foram obtidos para eletrocatalisadores do tipo $\text{Ir}_{0,3}\text{Ti}_{(0,7-x)}\text{Ce}_x\text{O}_2$ (com $x = 0,3, 0,5$ e $0,7$) [37]. Neste estudo, as

amostras tiveram seus espectros $2p$ do Ti alargados, com mudança para maiores valores de energia, do que o espectro do TiO_2 puro, sugerindo que este elemento estaria presente em mais do que uma espécie.

Figura 45: Evolução dos espectros de XPS do nível $2p$ do Ti conforme adição de cério ao suporte dos catalisadores (a) $\text{Ce}_{0,45}\text{Ti}_{0,46}\text{O}_{1,91}\text{Cu}_{0,09}$, (b) $\text{Ce}_{0,27}\text{Ti}_{0,64}\text{O}_{1,91}\text{Cu}_{0,09}$, (c) $\text{Ce}_{0,09}\text{Ti}_{0,82}\text{O}_{1,91}\text{Cu}_{0,09}$ e das referências (d) $\text{Ti}_{0,91}\text{O}_{1,91}\text{Cu}_{0,09}$ e (e) TiO_2 -anatase.

• Espectros de XPS do nível $3d$ do Ce

A Figura 46 mostra a evolução dos espectros de XPS obtidos para o nível $3d$ do Ce dos catalisadores com 9% de cobre conforme o acréscimo deste elemento e o espectro das referências $\text{Ce}_{0,91}\text{O}_{1,91}\text{Cu}_{0,09}$ e CeO_2 .

O estado fundamental do CeO_2 é uma mistura das configurações multi-eletrônicas $4f^0$ e $4f^1\bar{L}$, onde $\bar{L}$ denota um buraco nos orbitais $2p$ do oxigênio. Enquanto que o estado fundamental do Ce_2O_3 é puramente $4f^1$ [83]. A criação de um buraco no nível $3d$ do Ce resulta num rearranjo dos elétrons de valência.

Os dubletos $3d_{5/2}$ e $3d_{3/2}$ são geralmente denominados u e v e se estendem no intervalo de 880 a 920 eV [24, 84 85]. Para o CeO_2 , os estados finais decorrentes da fotoemissão do nível $3d$ do Ce dão origem aos seis picos correspondentes aos três pares dos dubletos spin-órbita ($3d_{5/2}$ e $3d_{3/2}$), decorrentes das diferentes ocupações do estado final

$4f$ do Ce fortemente hibridizados com os orbitais $2p$ do oxigênio. Os picos v e v'' são atribuídos aos estados anti-ligante e ligante da mistura das configurações eletrônicas $3d^0 4f^2(O 2p^4)$ e $3d^0 4f^1(O 2p^5)$ do Ce^{4+} e v''' ao estado final $3d^0 4f^0(O 2p^6)$ do Ce^{4+} [24, 38, 85, 86]. Para o Ce_2O_3 , a fotoemissão do nível $3d$ do Ce correspondem dois pares dos dupletos spin-órbita ($3d_{5/2}$ e $3d_{3/2}$), decorrentes dos estados originados da hibridização das configurações eletrônicas $4f^1$ e $4f^2$. Mas um dos pares (u_0, v_0) dificilmente é observado uma vez que é um ombro de um dos picos do espectro $3d$ do Ce no CeO_2 . O pico v' é do estado final $3d^0 4f^1(O 2p^6)$ do Ce^{3+} [24, 38, 85, 86]. A mesma explicação foi dada a série de estruturas u .

Figura 46: Evolução dos espectros de XPS do nível $3d$ do Ce conforme adição de cério ao suporte dos catalisadores: (a) $Ce_{0,45}Ti_{0,46}O_{1,91}Cu_{0,09}$, (b) $Ce_{0,27}Ti_{0,64}O_{1,91}Cu_{0,09}$, (c) $Ce_{0,09}Ti_{0,82}O_{1,91}Cu_{0,09}$ e das referências (d) $Ce_{0,91}O_{1,91}Cu_{0,09}$ e (e) CeO_2 .

A Figura 47 mostra os espectros com picos bem definidos do nível $3d$ do Ce para os compostos CeO_2 e Ce_2O_3 [87].

Figura 47: Espectros de XPS do nível 3d do Ce (A) CeO_2 e (B) Ce_2O_3 [87].

Tendo como base as diferentes contribuições dos dois estados de oxidação do cério ao espectro 3d do Ce é de se esperar que uma progressiva redução do CeO_2 resultará então num decréscimo dos picos u''' e v''' e um aumento dos picos u' e v' [24, 38]. A interpretação do espectro 3d do Ce de uma amostra parcialmente reduzida implica na análise dos 10 picos. Segundo a literatura, a fração do pico u''' com relação à intensidade total do nível 3d do Ce depende da razão $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ e a redução de Ce^{4+} causa um aumento dos picos v' e u' do Ce^{3+} [24, 38, 84].

Após a decomposição do espectro de XPS do nível 3d do Ce, uma estimativa do grau de redução das amostras pode ser analisada através da equação [24, 38, 88], com erros estimados em aproximadamente $\pm 5\%$:

$$\text{Ce}^{3+}(\%) = \frac{S_{v'} + S_{u'}}{\sum (S_v + S_u)} \cdot 100 \quad (3.1)$$

A Tabela X mostra os valores dessa razão calculados para os catalisadores e as referências. Pode-se observar que para o CeO_2 a porcentagem de redução é igual a 15%, próximo ao valor calculado para o catalisador $\text{Ce}_{0,91}\text{O}_{1,91}\text{Cu}_{0,09}$. O catalisador $\text{Ce}_{0,09}\text{Ti}_{0,82}\text{O}_{1,91}\text{Cu}_{0,09}$ foi o que apresentou a maior porcentagem de Ce^{3+} superficial, 27%. Nos demais, a redução da céria ocorreu, porém em menor proporção a este.

Tabela X: Porcentagens de Ce^{3+} calculada a partir do nível 3d do Ce das referências e dos catalisadores.

Amostra	$\text{Ce}^{3+}(\%)$
CeO_2	14
$\text{Ce}_{0,91}\text{O}_{0,91}\text{Cu}_{0,09}$	15
$\text{Ce}_{0,09}\text{Ti}_{0,82}\text{O}_{1,91}\text{Cu}_{0,09}$	27
$\text{Ce}_{0,27}\text{Ti}_{0,64}\text{O}_{1,91}\text{Cu}_{0,09}$	20
$\text{Ce}_{0,45}\text{Ti}_{0,46}\text{O}_{1,91}\text{Cu}_{0,09}$	22

Muito embora o estudo realizado indique que uma pequena parte do cério na superfície das amostras está presente como Ce^{3+} , deve-se levar em conta a possibilidade de fotoredução durante a aquisição dos espectros de XPS [24, 28, 89]. Alguns estudos de XPS sobre a dependência com o tempo de aquisição dos espectros para certos materiais contendo cério confirmam que se a fotoredução acontece por vários minutos após o início da aquisição. Somente depois, a superfície atinge um estado estacionário [24, 89]. Já segundo Dauscher et al. [52], a redução dos íons Ce^{4+} contidos no suporte misto $\text{TiO}_2/\text{CeO}_2$, preparados pelo método sol-gel, ocorre após terem decorrido 375 minutos de aquisição. Segundo estes pesquisadores, o grau de redução e o tempo que o feixe de raios-X incidente leva para causar este efeito são dependentes das variáveis de preparação do material.

Tendo em vista as considerações sobre a fotoredução pelo equipamento, parece que as amostras apresentaram a fase reduzida decorrente da incidência do feixe de raios-X. A fim de melhorar a razão sinal/ruído dos espectros das amostras com titânio, um tempo maior de exposição ao feixe foi necessário, o que explica o maior grau de redução de Ce^{4+} nestes catalisadores. Por esta razão o catalisador $\text{Ce}_{0,09}\text{Ti}_{0,82}\text{O}_{1,91}\text{Cu}_{0,09}$, o de menor concentração de cério, foi o que apresentou uma maior fração de cério superficial no estado de oxidação +3 após a aquisição do espectro. Portanto, a espécie de cério superficial presente nas amostras é Ce^{4+} .

• Espectros de XPS do nível 2p do Cu

O espectro de XPS do nível 2p do Cu da referência CuO está mostrado na Figura 48, foram mantidas as curvas integrantes da deconvolução. Em amostras totalmente reduzidas (Cu_2O ou Cu), os satélites dos picos $2p_{3/2}$ e $2p_{1/2}$ desaparecem completamente e o pico principal torna-se mais agudo e aparece em 932,6 eV [26, 90]. A energia de ligação do cobre $2p_{3/2}$ obtida para CuO puro foi 933,9 eV afastado 19,8 eV do pico $2p_{1/2}$ e a razão da intensidade entre o satélite (942,7 eV) e o pico principal foi igual a 0,55, respectivamente, valores em concordância com resultados reportados na literatura [24, 89, 91].

Figura 48: Espectros de XPS do nível 2p do Cu de CuO.

Os picos chamados “shake up” e “shake off” correspondem a efeitos dos estados finais que se originam quando o fotoelétron concede energia a um outro elétron do átomo [92]. Este elétron vai parar em um estado não ocupado (“shake up”) ou não ligado (“shake off”) de maior energia. Como consequência, o fotoelétron perde energia cinética e aparece a um maior valor de energia de ligação no espectro. No caso do cobre, as características dos picos “shake up” dos níveis $2p_{3/2}$ e $2p_{1/2}$ são o diagnóstico de uma camada $3d^9$ não ocupada do Cu^{2+} [93].

A Figura 49 mostra a evolução dos espectros de XPS do nível 2p do Cu obtidos para as amostras com 9% de cobre. O estado de oxidação Cu^{2+} pode ser facilmente

identificado pelo posicionamento dos satélites em aproximadamente 942 e 962 eV e o pico principal $2p_{3/2}$ em 934,2 eV [90]. O pico $2p_{3/2}$ do Cu das amostras $\text{Ti}_{0,91}\text{O}_{1,91}\text{Cu}_{0,09}$ e $\text{Ce}_{0,91}\text{O}_{1,91}\text{Cu}_{0,09}$ foram bem ajustadas por picos únicos ambos centrados em 933,7 eV. O satélite da primeira amostra ($\sim 944,4$ eV) é mais evidente, muito embora possa também ser observado na segunda. Com relação aos catalisadores, os picos correspondentes à componente spin-órbita $2p_{3/2}$ praticamente não se alteraram com relação aos picos das amostras acima, estando centrados em 933,8 eV. Os satélites dos catalisadores são pouco visíveis provavelmente porque o teor de cobre é baixo. É possível afirmar que em todos os catalisadores, a espécie superficial do cobre é Cu^{2+} .

Figura 49: Evolução dos espectros de XPS do nível 2p do Cu das amostras com 9% de cobre: (a) $\text{Ti}_{0,91}\text{O}_{1,91}\text{Cu}_{0,09}$, (b) $\text{Ce}_{0,09}\text{Ti}_{0,82}\text{O}_{1,91}\text{Cu}_{0,09}$, (c) $\text{Ce}_{0,27}\text{Ti}_{0,64}\text{O}_{1,91}\text{Cu}_{0,09}$ (d) $\text{Ce}_{0,45}\text{Ti}_{0,46}\text{O}_{1,91}\text{Cu}_{0,09}$ e (e) $\text{Ce}_{0,91}\text{O}_{1,91}\text{Cu}_{0,09}$.

• Discussão sobre a investigação das valências e das espécies dos componentes superficiais dos catalisadores

As análises obtidas por XPS são bastante ricas em informações a respeito da estrutura da superfície do material e permitem de uma maneira geral uma boa conexão com as análises estruturais do “bulk” e com a ordem local a curto alcance dos átomos envolvidos. O texto que segue relata trabalhos adicionais aos que já foram citados

anteriormente, que discutem a possibilidade da formação de solução sólida tanto da céria em sistemas mistos como da titânia, da formação de camada superficial de recobrimento, da formação de fases isoladas etc. Estes estudos ajudam a edificar o raciocínio necessário para a sondagem do sistema CuO/CeO₂-TiO₂ deste trabalho, que é discutido na sequência.

No item **III.5.1.** (“Espectros de XPS do nível 2p do Ti”) já foram discutidas algumas das possíveis espécies de titânio decorrentes da mistura de outros óxidos à titânia.

Num estudo sobre a caracterização da superfície de céria suportada em alumina foram detectadas três espécies de cério [84]. Em amostras com baixas concentrações de cério ocorreu a formação da espécie Ce³⁺ estabilizada nas vacâncias da superfície da alumina superficial formando uma camada de aluminato de cério (CeAlO₃, com íons Ce³⁺ e Al³⁺). A espécie adicional sobre alumina é formada de pequenos cristalitos de céria, confinadas na superfície do suporte, diferentes de CeO₂ “bulk” somente com relação ao tamanho dos cristalitos. A adição de quantidades superiores de cério originou a terceira espécie deste elemento no material, que é CeO₂ “bulk” formado após saturação da superfície da alumina.

A influência do pH das soluções precursoras nas características texturais dos suportes CeO₂-TiO₂ (preparados pelo método sol-gel na razão atômica 1/1 e calcinados a 450°C) foi estudada [52]. Em condições ácidas ocorreu a formação de TiO₂ amorfo recoberto pela fase cristalina CeO₂. Em condições básicas, um composto bem definido de CeTiO₃ foi obtido, mas após passar por tratamento térmico a 900°C tornou-se amorfo.

A complexidade do sistema CeO₂-TiO₂ (de razões Ti/Ce iguais a 8/2 e 5/5) preparado pelo sistema sol-gel em um largo intervalo de temperatura de calcinação foi evidenciada devido à formação de vários óxidos mistos, os quais puderam ser detectados por XRD. O estado de oxidação do cério também foi determinado quantitativamente e relacionado à redução de cristalitos de CeO₂ ou a formação de óxidos mistos [94].

Em estudos anteriores, o padrão de difração de raios-X do sistema CeO₂-TiO₂ foi atribuído a fase cristalina CeTiO₃. Neste trabalho os espectros de XPS confirmaram a existência de Ce³⁺ estável sob atmosfera de ar até 400°C. Esta espécie de cério não foi atribuída ao Ce₂O₃, no entanto muito pouco de Ti³⁺ foi observado. É importante citar que o sistema foi preparado pelo método sol-gel a pH básico, com razão Ce/Ti igual a 1 [52].

A interpretação das análises de XRD e de XPS do sistema CeO₂-TiO₂ em termos da identificação das fases cristalinas é bastante difícil na literatura uma vez que os métodos de preparação são diversificados de um trabalho para outro. Dentre as várias fases cristalinas

reportadas somente a fase CeTi_2O_6 apresenta Ce e Ti tetravalentes [94]. Esta informação é bastante importante uma vez que no presente trabalho tanto as técnicas que investigam a estrutura relativa ao “bulk”, isto é DRX, XAS e TEM, como a técnica de XPS de análise superficial apontou que os íons presentes nas amostras são Ti^{4+} e Ce^{4+} .

Segundo Lin et al. [22], a inserção de terras raras (Y, La e Ce) na rede da titânia não pode ocorrer, isto é não se forma solução sólida, pois existe uma grande diferença relativa no raio iônico dos elementos terras raras e Ti^{4+} . O raio iônico do íon Ti^{4+} é somente 0,68 Å, e dos raios de Y^{3+} , La^{3+} e Ce^{4+} são 0,93, 1,15 e 1,02 Å, respectivamente.

Os autores anteriormente citados tinham como interesse de aplicação dos sistemas TiO_2 /óxidos de terras raras a fotodegradação de acetona no ar. Para as misturas $\text{TiO}_2/\text{La}_2\text{O}_3$ e $\text{TiO}_2/\text{Y}_2\text{O}_3$, os íons Ti^{4+} substituem os íons terras raras, que possuem estado de oxidação +3 causando um desbalanceamento de carga. Esse desequilíbrio é revertido pela adsorção de íons hidroxil na superfície que podem aceitar buracos criados pela irradiação com UV. O radical hidroxil resultante evita a recombinação buraco-elétron e oxida a acetona, explicando a melhor performance destes dois sistemas. Já no sistema $\text{TiO}_2/\text{CeO}_2$ não existe tal desequilíbrio de carga na superfície. Isto ocorre porque o íon Ti^{4+} na interface entra na rede da céria para substituir os íons Ce^{4+} e o estado de oxidação do Ti é mantido pela coordenação com os 8 átomos de oxigênio. Desta maneira, menos grupos hidroxil são adsorvidos no sistema $\text{TiO}_2/\text{CeO}_2$ e conseqüentemente este apresentou a menor taxa de fotodegradação com relação aos demais sistemas.

Considerando a grande diferença entre os raios dos íons Ti^{4+} e Ce^{4+} dos óxidos, isto é 0,68 e 1,01 Å, respectivamente, parece improvável a ocupação do interstício da titânia por íons de cério. Além do mais, os picos referentes à difração de raios-X por cristalitos de materiais mistos não foram observados.

O modelo estrutural que se propõe a seguir está baseado nas análises estruturais apresentadas e na leitura de artigos, alguns destes discutidos logo acima: para amostras contendo menor quantidade de céria (9%), parece que uma camada superficial com ambos íons cério e titânio é formada sobre a titânia como consequência da superfície ser capaz de relaxar. Esta suposição está bem suportada pelos resultados de XPS que mostraram uma segunda espécie de Ti^{4+} em uma estrutura distorcida depois da adição de céria. Além do mais, as medidas de EXAFS da borda L_{III} do Ce também mostraram que para o catalisador $\text{Ce}_{0,09}\text{Ti}_{0,82}\text{O}_{1,91}\text{Cu}_{0,09}$ os átomos de cério apresentaram uma estrutura local bastante distorcida que pode ser um indício da interação entre os átomos de Ce e Ti, Ce-O-Ti.

A diminuição dos cristalitos de titânia, a prevenção da sinterização das amostras e a inibição da transição de fase anatase - rutilo com a adição de céria, constatadas nos resultados de DRX e de análise textural, também corroboraram com o modelo proposto. A interação Ce-O-Ti na superfície da titânia bloqueia as espécies Ti-O na interface com TiO_2 , prevenindo a nucleação necessária para a transformação e estabiliza os domínios de TiO_2 , prevenindo a aglomeração seguida de crescimento.

A tese da interação da céria na interface da titânia está em concordância com a literatura que relata que uma quantidade limitada de cério pode ser confinada a superfície da titânia, sugerindo uma interação superficial entre os íons cério e titânio[24].

O fato da distorção da estrutura local do Ce ter sido detectada por XAS somente para o catalisador com 9% de Ce ocorreu porque para maiores concentrações deste elemento, a formação da fase cristalina CeO_2 isolada em maior proporção (visível por DRX) impediu a detecção por XAS desta espécie de cério que interage com a superfície da titânia.

III.5.2. Investigação da composição superficial dos catalisadores

III.5.2.a. Dependência com o teor de cério no suporte

Com a finalidade de se analisar a dependência da composição superficial com o acréscimo de cério ao suporte foram obtidas as razões atômicas Ce/Ti dos suportes calcinados à 450°C. As razões superficiais e nominais assim como as diferenças entre elas em termos de porcentagem estão mostradas na Tabela XI.

Pode-se observar que a razão atômica Ce/Ti superficial aumentou com o acréscimo de cério ao suporte TiO_2 . Os suportes $\text{Ce}_{0,30}\text{Ti}_{0,70}\text{O}_2$ e $\text{Ce}_{0,50}\text{Ti}_{0,50}\text{O}_2$ apresentaram razão Ce/Ti superficial 236 e 31% maior que as suas respectivas razões nominais. Por outro lado, para o suporte com maior teor de cério (suporte $\text{Ce}_{0,50}\text{Ti}_{0,50}\text{O}_2$), esta mesma razão superficial mostrou-se 18% menor que a nominal.

Uma vez que, os dados de DRX mostraram que no suporte $\text{Ce}_{0,10}\text{Ti}_{0,90}\text{O}_2$ somente um pico largo referente ao pico principal da fase CeO_2 aparece (além de TiO_2 -anatase), e que nos suportes com maiores teores de cério este pico é bem definido, pode-se inferir que maiores adições de cério levaram a formação da fase CeO_2 -cerianita isolada. Neste suporte $\text{Ce}_{0,10}\text{Ti}_{0,90}\text{O}_2$, o cério superficial encontra-se na sua maioria recobrando a matriz TiO_2 (espécie detectada por XAS), além do mais a razão superficial medida é bem maior que a

nominal. Já com o aumento do teor de cério nos suportes, as espécies dispersas ocorrem juntamente com as espécies de Ce na fase cristalina CeO_2 isolada, diminuindo assim o teor de cério superficial.

Sumarizando, no suporte $\text{Ce}_{0,10}\text{Ti}_{0,90}\text{O}_2$ duas espécies superficiais de cério coexistem: CeO_2 na fase cristalina isolada (fracamente detectada por DRX) e CeO_2 finamente dispersa formado uma camada que recobre a titânia, isto é, numa fase mista denominada $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$. Nos demais suportes, o cério encontra-se predominantemente na fase cristalina CeO_2 isolada. Portanto, os resultados de DRX, XAS e XPS indicam que apenas uma certa quantidade de cério pode estar na fase dispersa sob a matriz TiO_2 , e que o excedente origina CeO_2 cristalino sem nenhuma interação com a titânia.

Resultado semelhante foi obtido por Rynkowski et al. [94] para o sistema $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$. Das análises de XPS e DRX da amostra de razão igual a 5/5 calcinada a 400°C , eles supuseram uma situação na qual toda a titânia estaria sendo utilizada na formação de um composto misto com a céria, além desta fase partículas de CeO_2 isoladas da titânia teriam se formado (sem interação).

Tabela XI: Evolução das características XPS dos suportes calcinados a 450°C , deve-se considerar um erro de 8% nas análises das intensidades.

Suporte	Razões atômicas superficiais ^a Ce/Ti
$\text{Ce}_{0,10}\text{Ti}_{0,90}\text{O}_2$	0,37 (0,11) 236%*
$\text{Ce}_{0,30}\text{Ti}_{0,70}\text{O}_2$	0,55 (0,42) 31%*
$\text{Ce}_{0,50}\text{Ti}_{0,50}\text{O}_2$	0,82 (1,00) 18%*

^a Números entre parênteses são referentes as razões das composições nominais.

* Aumento da razão superficial com relação à razão nominal.

* Diminuição da razão superficial com relação à razão nominal.

III.5.2.b. Dependência com o teor de cério dos catalisadores contendo 9% de cobre

A técnica de XPS foi utilizada na sondagem da variação da composição superficial dos componentes com o acréscimo de cério dos catalisadores contendo 9% de cobre calcinados à 450°C. Os resultados destas análises são mostrados na Tabela XII.

Tabela XII: Evolução das características XPS dos catalisadores com 9% de cobre calcinados a 450°C, deve-se considerar um erro de 8% nas análises das intensidades.

Catalisadores	Razões atômicas superficiais ^a			
	Ce/Ti	Cu/(Ti+Ce)	Cu/Ce	Cu/Ti
Ce _{0,91} O _{1,91} Cu _{0,09}	-	0,17 (0,10) 70%*	0,17 (0,10) 70%*	-
Ti _{0,91} O _{1,91} Cu _{0,09}	-	0,14 (0,10) 40%*	-	0,14 (0,10) 40%*
Ce _{0,09} Ti _{0,82} O _{1,91} Cu _{0,09}	0,10 (0,11) 9%*	0,17 (0,10) 70%*	1,91 (1,00) 91%*	0,19 (0,11) 73%*
Ce _{0,27} Ti _{0,64} O _{1,91} Cu _{0,09}	0,33 (0,42) 21%*	0,15 (0,10) 50%*	0,60 (0,33) 82%*	0,20 (0,14) 43%*
Ce _{0,45} Ti _{0,46} O _{1,91} Cu _{0,09}	0,64 (1,00) 36%*	0,15 (0,10) 50%*	0,38 (0,20) 90%*	0,26 (0,20) 30%*

^a Números entre parênteses são referentes às razões das composições nominais.

* Aumento da razão superficial com relação à razão nominal.

* Diminuição da razão superficial com relação à razão nominal.

Observações semelhantes àquelas obtidas da análise dos cálculos das razões atômicas Ce/Ti dos suportes (item **III.5.2.a.**) foram constatadas para os catalisadores com 9% de cobre. As razões atômicas superficiais aumentaram com o acréscimo de cério, porém todas elas mostraram-se menores quando comparadas com as suas respectivas razões nominais. Os catalisadores Ce_{0,09}Ti_{0,82}O_{1,91}Cu_{0,09}, Ce_{0,27}Ti_{0,64}O_{1,91}Cu_{0,09} e Ce_{0,45}Ti_{0,46}O_{1,91}Cu_{0,09} apresentaram uma razão Ce/Ti superficial 9, 21 e 36% menor que as suas respectivas razões nominais, o que significa que menos cério foi alojado na superfície da matriz TiO₂, como havia ocorrido com o suporte (item **III.5.2.a.**). A análise dos catalisadores difere da análise dos suportes pelo fato de que, para estes últimos, a razão superficial mostrou-se menor que a nominal somente para o suporte com 50% de cério. Portanto, parece que o cério encontra-se mais disperso (exposto) na superfície do suporte do que na dos catalisadores, o que está correto se levado em conta que o acréscimo de

cobre nada mais é que a adição de um elemento concorrente para ocupar a superfície da matriz.

Um maior número de cobre superficial foi obtido quando 9% de cério é adicionado ao suporte TiO_2 (catalisador $\text{Ce}_{0,09}\text{Ti}_{0,82}\text{O}_{1,91}\text{Cu}_{0,09}$). Este catalisador apresentou uma razão atômica superficial $\text{Cu}/(\text{Ti}+\text{Ce})$ 70% maior do que a nominal e igual a do catalisador $\text{Ce}_{0,91}\text{O}_{1,91}\text{Cu}_{0,09}$. No entanto, maiores teores de cério na titânia (catalisadores $\text{Ce}_{0,27}\text{Ti}_{0,64}\text{O}_{1,91}\text{Cu}_{0,09}$ e $\text{Ce}_{0,45}\text{Ti}_{0,46}\text{O}_{1,91}\text{Cu}_{0,09}$) não surtiram o mesmo efeito na dispersão do cobre superficial. As razões atômicas superficiais $\text{Cu}/(\text{Ti}+\text{Ce})$ destes catalisadores mostraram um aumento de 50% com relação ao valor nominal. Este resultado sugere que a dispersão do cobre sobre o suporte (considerando este formado por uma fração mista $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ e outra CeO_2 isolado) seja independente da concentração do cério somente para maiores teores deste elemento.

Comparando os valores das razões atômicas Cu/Ce superficiais obtidos para o catalisador $\text{Ce}_{0,91}\text{O}_{1,91}\text{Cu}_{0,09}$ e Cu/Ti para o $\text{Ti}_{0,91}\text{O}_{1,91}\text{Cu}_{0,09}$ pode-se observar que para o primeiro a razão superficial é 70% maior que o seu respectivo valor nominal, enquanto que para o segundo o aumento é um pouco menor, 40%. Então, o cobre encontra-se mais exposto na superfície da matriz de céria do que de titânia.

Os valores das razões atômicas Cu/Ce dos catalisadores com 9% de cobre diminuíram com o acréscimo de cério à matriz. Por outro lado, a quantidade de cobre superficial em todos estes catalisadores parece ter se mantido, pois foi observado um aumento médio igual a 88% com relação à razão atômica nominal. Um possível motivo para o fato é que com o aumento do teor de cério no suporte e conseqüente formação da fase CeO_2 isolada, uma parte do cobre “deslocou-se” da superfície da fase Ce-O-Ti para a céria isolada.

Já os valores superficiais Cu/Ti sofreram a influência da adição de cério ao suporte. Estas razões decresceram com o teor de cério quando comparadas às suas respectivas composições nominais. Provavelmente, um enriquecimento de titânio superficial ocorreu devido a dois fatores. Um deles é diminuição do tamanho dos cristais de TiO_2 -anatase, como apontado pelos resultados das técnicas XAS e XRD e pelas imagens dos cristais obtidas por TEM. O segundo fator estaria relacionado com a preferência do cobre por estar depositado sobre a céria isolada.

A informação obtida ao se comparar os resultados das análises das razões Cu/Ce e Cu/Ti dos catalisadores de uma maior exposição do cobre ocorrer na superfície da céria

isolada do que na superfície do suporte misto $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$, considera a formação de CeO_2 isolado, a maior exposição do cobre na matriz de CeO_2 do que na TiO_2 e uma razão média Cu/Ce superficial bem maior que a nominal e independente da adição de cério. O fato de terem sido observados padrões de difração do cobre somente para os catalisadores ricos em cério (e com 18% de CuO), como discutido no item III.2.2. página 45, corrobora com a presente discussão. Além do mais, as amostras com altos teores de cério ($\geq 70\%$) possuem uma estrutura na qual as áreas superficiais são mais afetadas pelo acréscimo de cobre.

III.5.2.c. Dependência com teor de cobre no suporte $\text{Ce}_{0,10}\text{Ti}_{0,90}\text{O}_2$

O efeito da adição de cobre ao suporte $\text{Ce}_{0,10}\text{Ti}_{0,90}\text{O}_2$ na composição superficial foi investigado através da análise dos resultados de XPS, os quais estão mostrados na Tabela XIII.

Tabela XIII: Evolução das características XPS dos catalisadores calcinados a 450°C , deve-se considerar um erro de 8% nas análises das intensidades.

Catalisador	Razões atômicas superficiais ^a		
	Cu/(Ti+Ce)	Cu/Ce	Cu/Ti
$\text{Ce}_{0,09}\text{Ti}_{0,82}\text{O}_{1,91}\text{Cu}_{0,09}$	0,17 (0,10) 70% ⁺	1,91 (1,00) 91% ⁺	0,19 (0,11) 73% ⁺
$\text{Ce}_{0,082}\text{Ti}_{0,738}\text{O}_{1,82}\text{Cu}_{0,18}$	0,33 (0,22) 50% ⁺	1,43 (2,20) 35% [*]	0,40 (0,24) 67% ⁺

^a Números entre parênteses são referentes as razões das composições nominais.

^{*} Diminuição da razão superficial com relação à razão nominal.

⁺ Aumento da razão superficial com relação à razão nominal.

Os valores das razões atômicas Cu/(Ti+Ce) superficiais dos catalisadores aumentaram com o acréscimo de cobre ao suporte. O catalisador com 9% de cobre apresentou para esta razão um valor 70% maior que seu respectivo valor nominal. Já para o catalisador com 18% de cobre foi calculado um aumento de 50% da razão com relação a nominal. Muito provavelmente, o excesso de cobre provocou a formação de aglomerados de CuO (invisíveis por DRX), diminuindo sua exposição superficial, mas deve-se investigar se estes aglomerados provêm da céria isolada ou do óxido misto $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$.

As razões superficiais Cu/Ce diminuíram com o acréscimo de cobre ao catalisador. Além do mais, estas razões diminuíram sensivelmente com a adição daquele elemento quando comparadas às suas respectivas razões nominais. As razões superficiais Cu/Ti

aumentaram com o teor de cobre adicionado ao catalisador, e comparadas às suas respectivas razões nominais, mantiveram um aumento médio igual a 70%. Deve ter ocorrido a formação de cristalitos de CuO sobre a fase CeO₂ isolada (visíveis por DRX somente para os catalisadores Ce_{0,82}O_{1,82}Cu_{0,18} e Ce_{0,574}Ti_{0,246}O_{1,82}Cu_{0,18}, como apontado no item **III.2.2.** página 45), fazendo com que o cobre fosse detectado em menor fração com relação ao cério e mantendo a quantidade de titânio exposto.

Aliando as conclusões obtidas das três razões atômicas, reforça-se a tese de que o cobre deve estar mais atrelado à CeO₂ isolado do que ao composto CeO₂-TiO₂ (discutida nos itens **III.1.1.c.**, **III.2.2.** e **III.5.2.b.**).

III.5.2.d. Dependência com a temperatura de calcinação do catalisador Ce_{0,09}Ti_{0,82}O_{1,91}Cu_{0,09}

Uma vez que o parâmetro temperatura de calcinação dos óxidos é de grande influência nas propriedades físico-químicas dos catalisadores, a técnica de XPS foi utilizada na sondagem da variação da composição superficial do catalisador Ce_{0,09}Ti_{0,82}O_{1,91}Cu_{0,09} conforme a variação da temperatura de calcinação. A Tabela XIV contém os resultados dessa análise.

Como podem ser observados, para todas temperaturas de calcinação, os valores da razão Cu/(Ti+Ce) excederam seus valores nominais. Para o intervalo de temperatura de calcinação entre 290-450°C, o aumento desta razão com relação a nominal passou de 20 para 70%. Provavelmente o maior número de cobre superficial se deve à migração de cobre alocado nas primeiras camadas superficiais. Entre 450-650°C, a migração do cobre se estabilizou, uma vez que a razão superficial manteve um aumento constante com relação ao valor nominal igual a 75% (valor médio). Entre 650 e 850°C, o catalisador apresentou uma pequena diminuição da razão comparada a razão nominal, o que indica a formação de cristalitos de CuO no suporte, considerando-o formado de CeO₂ isolado e CeO₂-TiO₂.

O catalisador calcinado a diferentes temperaturas apresentou aproximadamente o mesmo aumento da razão Cu/Ti com relação à razão nominal, sendo o aumento médio igual a 69%. Por outro lado, ao ser analisada a razão atômica Cu/Ce superficial observa-se uma grande variação com a temperatura. O catalisador quando calcinado a 290°C mostrou uma razão superficial 20% inferior a nominal. Com o aumento da temperatura para 650°C, o cobre migrou das primeiras camadas superficiais, uma vez que a razão superficial

excedeu a nominal em 32%. Para o catalisador calcinado a 850°C, após a migração do cobre, a alta temperatura aliada ao excesso de cobre superficial induziram a sua sinterização, pois este catalisador exibiu uma razão superficial Cu/Ce 25% inferior a nominal. De fato, a formação de CuO cristalizado foi registrada nos difratogramas dos catalisadores calcinados a 650 e 850°C. Mas é de fundamental interesse investigar se cobre migra da matriz mista CeO₂-TiO₂ ou da céria isolada.

Os resultados das análises das razões superficiais Cu/Ce e Cu/Ti dão suporte a afirmação de que a maior parte da migração e posterior sinterização do cobre deve ter ocorrido na superfície da céria isolada. Para tanto se deve considerar a não influência da temperatura de calcinação do catalisador na quantidade de cobre superficial na segunda razão e a grande variação de cobre exposto na primeira. Além do mais, Lamonier et al. [58] estudando catalisadores do tipo Ce-Cu-O por XPS também constatou a migração do cobre contido no “bulk” da céria com o aumento da temperatura de calcinação.

Tabela XIV: Evolução das características XPS do óxido Ce_{0,09}Ti_{0,82}O_{1,91}Cu_{0,09} com a temperatura de calcinação, deve-se considerar um erro de 8% nas análises das intensidades.

T _{cal} /°C	Razões atômicas superficiais ^a		
	Cu/(Ti+Ce) (0,10) ^a	Cu/Ce (1,00) ^a	Cu/Ti (0,11) ^a
290	0,12 20% [*]	0,80 20% [*]	0,18 64% [*]
450	0,17 70% [*]	1,91 91% [*]	0,19 73% [*]
650	0,18 80% [*]	1,32 32% [*]	0,19 73% [*]
850	0,15 50% [*]	0,75 25% [*]	0,18 64% [*]

^a Números entre parênteses são referentes as razões das composições nominais.

^{*} Diminuição da razão superficial com relação à razão nominal.

^{*} Aumento da razão superficial com relação à razão nominal.

III.5.4. Síntese dos resultados – XPS

Pode-se propor que uma pequena camada de cérta é formada sobre TiO_2 , numa estrutura Ce-O-Ti (denominada suporte misto), na qual o cério teve seu ambiente local distorcido devido a interação com a espécie Ti^{4+} numa estrutura diferente da tetragonal (encontrada no “bulk” de TiO_2). A cérta quando em excesso origina uma segunda espécie deste elemento, a fase CeO_2 -cerianita isolada. O óxido de cobre encontra-se disperso sobre a cérta isolada e sobre o suporte misto, mas está mais atrelada à primeira fase. A formação de cristalitos de CuO depende da temperatura de calcinação das amostras (a partir de 650°C) juntamente do alto teor de cério, quando o cobre encontra-se mais exposto superficialmente. As conclusões estão ilustradas na Figura 50(a), que descreve o sistema para baixos teores de cérta e temperaturas intermediárias de calcinação e a Figura 50(b) descreve para altos teores de cérta e/ou altas temperaturas de calcinação.

Figura 50: Esquema ilustrativo das diferentes espécies de cobre identificadas nos catalisadores de cobre suportados sobre o sistema CeO_2 - TiO_2 (a) com baixo teor de cérta e (b) com alto teor de cérta.

III.6. Teste catalítico – Conversão do metanol

Os testes catalíticos foram realizados para os catalisadores e seus respectivos suportes conforme colocados na Tabela XV. Eles foram realizados visando basicamente verificar o efeito do teor de cério e da temperatura de calcinação na atividade e seletividade para reação de conversão do metanol.

Tabela XV: Catalisadores e seus respectivos suportes testados na conversão do metanol.

Suporte	Catalisador (9%CuO)	Catalisador (18%CuO)
TiO ₂	Ti _{0,91} O _{1,91} Cu _{0,09}	-
CeO ₂	Ce _{0,91} O _{1,91} Cu _{0,09}	-
Ce _{0,10} Ti _{0,90} O ₂	Ce _{0,09} Ti _{0,82} O _{1,91} Cu _{0,09}	Ce _{0,082} Ti _{0,738} O _{1,82} Cu _{0,18}
Ce _{0,30} Ti _{0,70} O ₂	Ce _{0,27} Ti _{0,64} O _{1,91} Cu _{0,09}	-
Ce _{0,50} Ti _{0,50} O ₂	Ce _{0,45} Ti _{0,46} O _{1,91} Cu _{0,09}	-
-	CuO	-

III.6.1. Conversão do metanol em função da temperatura de reação - Dependência com o teor de cério no suporte dos catalisadores contendo 9% de cobre

A Figura 51 mostra o efeito da temperatura de reação e do teor de cério nos catalisadores contendo 9% de cobre calcinados a 450°C para conversão do metanol. Nota-se que para todos os catalisadores, a conversão do metanol aumentou com o aumento da temperatura. Praticamente todos os catalisadores iniciam suas atividades em 190°C e apresentam a mesma conversão, em torno de 20% até 240°C. A partir desta temperatura, os catalisadores contendo 9 e 27% de cério mostraram atividade superior aos demais, apresentando um máximo de atividade, aproximadamente 44%, em torno de 280°C. Enquanto que o catalisador Ti_{0,91}O_{1,91}Cu_{0,09} atingiu uma conversão igual a 22% a temperatura de 241°C.

Estes resultados demonstram que o suporte de titânia modificado pela céria em combinação com a presença de CuO promoveu o aumento da conversão do metanol quando comparado com os resultados dos catalisadores usando TiO₂ puro como suporte

(amostra $\text{Ti}_{0,91}\text{O}_{1,91}\text{Cu}_{0,09}$). Isto é um indicativo de um efeito sinérgico entre CuO e o suporte misto $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$.

A proposta do efeito sinérgico alcançada a partir da análise da conversão do metanol só vem a colaborar com a proposta do modelo estrutural citado no item **III.5.2.1**, segundo este, nas amostras contendo menor teor de céria, uma camada superficial de céria é formada sob a superfície da titânia. Nesta situação as espécies de cobre estão bem dispersas sobre este suporte misto e o catalisador apresentou a máxima conversão do metanol.

Figura 51: Conversão do metanol em função da temperatura de reação obtida para os catalisadores (■) $\text{Ti}_{0,91}\text{O}_{1,91}\text{Cu}_{0,09}$ (□), $\text{Ce}_{0,91}\text{O}_{1,91}\text{Cu}_{0,09}$, (●) $\text{Ce}_{0,09}\text{Ti}_{0,82}\text{O}_{1,91}\text{Cu}_{0,09}$, (○) $\text{Ce}_{0,27}\text{Ti}_{0,64}\text{O}_{1,91}\text{Cu}_{0,09}$, (+) $\text{Ce}_{0,45}\text{Ti}_{0,46}\text{O}_{1,91}\text{Cu}_{0,09}$, calcinados a 450°C e (*) CuO .

A Figura 51 também mostra que o aumento do conteúdo de cério de 27 para 45% não levou a uma melhora da performance catalítica. O catalisador $\text{Ce}_{0,45}\text{Ti}_{0,46}\text{O}_{1,91}\text{Cu}_{0,09}$ apresentou a menor conversão do metanol (27% a aproximadamente 277°C) entre as amostras de suporte $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$. O decréscimo pode ser explicado pela formação da fase CeO_2 isolada nestas amostras, para as quais os padrões de difração de raio-X claramente exibiram a presença da céria como fase cristalina principal. Neste caso, os átomos de cobre também estão dispersos sobre as partículas de CeO_2 isoladas. Esta conclusão fundamenta-se no fato de que o catalisador $\text{Ce}_{0,91}\text{O}_{1,91}\text{Cu}_{0,09}$ apresentou a menor conversão do metanol além do menor valor de área superficial.

Estes resultados indicam que apenas uma quantidade limitada de céria pode interagir com a superfície da titânia, o excedente dá origem a céria isolada que interage

diretamente com o cobre, decrescendo a atividade catalítica. Na primeira situação, os átomos de cobre interagem com o suporte Ce-O-Ti, resultando possivelmente na melhora da reducibilidade da espécie de cobre.

O efeito da céria na reducibilidade do cobre foi observado por outros pesquisadores. No sistema Cu/CeO₂/Al₂O₃, a atividade para a oxidação do CO é favorecida pela presença da céria devido sua participação no processo de formação de espécies de oxigênio superficial ativas na oxidação da molécula de CO, além de ter proporcionado uma melhor dispersão da fase dos metais [35]. O perfil de TPR da espécie de cobre na superfície da titânia modificada por céria sugere que sua redução é facilitada por um efeito eletrônico devido à interação do cério com o cobre [24].

A literatura reporta que através da análise de TPR-H₂ que o CuO puro reduz-se em um único pico com máximo em 380°C, enquanto que TiO₂ e CeO₂ apresentam os máximos dos picos de redução em 643°C e 400°C, respectivamente [24, 34]. Com a adição de CuO ao óxido de titânio (sistema CuO-TiO₂), este passa a apresentar o pico de redução em 386°C, como resultado da ação catalítica do cobre. Já o óxido de cobre exibe picos assinalados a diferentes espécies que interagem com a titânia: o pico em ~180°C é atribuído às espécies poliméricas e o pico em ~200°C às espécies monoméricas; e na região entre 230-280°C os picos são assinalados ao CuO na forma de “bulk” [24]. No sistema CuO-CeO₂ foi observado dois picos referentes à redução do óxido de cobre na forma dispersa (~160°C) e em aglomerados (~170°C). Enquanto que o pico de redução da céria mostrou-se desprezível frente aos do cobre [34].

O óxido de cobre quando suportado em CeO₂-TiO₂ exibe picos múltiplos de redução. O tamanho das partículas de CuO diminui com o acréscimo de céria, a série de picos de redução a ~212, 245 e 286°C são de CuO “bulk” de diferentes tamanhos [24]. Além do mais, o aumento do teor de CeO₂ privilegia a formação de espécies poliméricas, uma vez que o pico em ~180°C é mais intenso que o em ~200°C.

Tendo em vista os resultados da literatura de TPR-H₂ reportados acima, a análise de TPR (item **II.7.2**) feita para o catalisador Ce_{0,09}Ti_{0,82}O_{1,91}Cu_{0,09} vem a colaborar com a constatação de que o óxido de cobre forma uma interação com o suporte misto, conforme discutido neste item. Segundo aquela análise, o óxido de cobre apresentou apenas um pico de redução próximo de 173°C e a titânia em 541°C. Portanto, comparando com os dados de TPR dos pesquisadores citados acima, o CuO teve sua redução facilitada quando suportado na matriz mista.

As conclusões deste item estão em concordância com as de outros autores. Liu e Flytzani-Stephanopoulos estudaram o sistema Cu-Ce-O, concluíram que o cobre está finamente disperso sobre a céria com uma pequena quantidade de cobre e o efeito sinérgico entre CuO e CeO₂ produz sítios altamente ativos para a combustão de CO e metano [59]. Um estudo de TPR de catalisadores de CuO/CeO₂ mostrou que a céria promove a redução de CuO a baixos valores de temperatura e que eles estão bem dispersos sobre a superfície da céria [34]. Os efeitos da adição de CeO₂ ao catalisador Co-SiO₂ foram investigados e os resultados mostram que a superfície do cobalto reduz mais facilmente na presença de céria [38]. E para acrescentar, a céria esta bem dispersa sobre o suporte de sílica.

Outra observação que deve ser feita concerne ao fato de que o catalisador Ti_{0,91}O_{1,91}Cu_{0,09} mostrou-se mais instável com o aumento de temperatura e portanto mais sujeito à sinterização térmica. Segundo a análise de área superficial, a céria age como agente promotor textural da matriz da titânia, conferindo-lhe uma maior estabilidade térmica, e, portanto ficando menos sujeito a sinterização durante o tratamento térmico. Esta propriedade do cério se refletiu na maior área BET dos catalisadores com 9 e 27% deste elemento no suporte.

O estudo da morfologia dos poros mostrou que, para as temperaturas de calcinação entre 290-450°C, o acréscimo de pequenas quantidades de cério ao suporte TiO₂ (9 e 27%), levou a formação de poros irregulares. Uma vez que estes catalisadores apresentaram as maiores conversões do metanol, o fator de difusão dos gases, isto é, dos produtos da conversão do metanol, parece não ter sido influenciado nos resultados finais (para o presente caso que compara catalisadores com diferentes teores de cério).

III.6.2. Conversão do metanol em função da temperatura de reação - Dependência com teor de cobre no suporte Ce_{0,10}Ti_{0,90}O₂

A conversão do metanol em função da temperatura de reação para os catalisadores de cobre pode ser observada na Figura 52. Os dois catalisadores apresentaram basicamente o mesmo comportamento, no entanto o catalisador com 18% de cobre apresentou uma conversão máxima 12% superior ao de 9% de cobre a 285°C. Vale a pena salientar que estes catalisadores possuem áreas BET próximas e que não foram observadas através padrões de difração de raio-X referentes a fases do cobre. Porém, nas análises das

isotermas de adsorção de N_2 observou-se que o excesso de cobre fez com que o volume poroso diminuísse, sem alterar o raio.

Embora o catalisador de maior teor de cobre tenha apresentado uma maior conversão, este aumento não é proporcional ao teor de cobre adicionado. A conjunção de dois fatos pode ser uma possível explicação. Primeiro, das análises de XPS chegou-se a conclusão da formação de aglomerados de cobre, invisível por DRX, diminuindo assim o número de sítios ativos expostos. Segundo, também das análises de XPS dos catalisadores forneceram indícios da preferência do cobre de estar mais disperso superficialmente na cérria isolada, de menor atividade catalítica, do que no denominado suporte misto CeO_2 - TiO_2 . Portanto, a adição de maiores quantidades de cobre não reflete proporcionalmente em maiores conversões de metanol pelos catalisadores de cobre suportado.

Figura 52: Conversão do metanol em função da temperatura de reação obtida para o suporte ($\circ$) $Ce_{0,10}Ti_{0,90}O_2$ e os catalisadores ($\blacksquare$) $Ce_{0,09}Ti_{0,82}O_{1,91}Cu_{0,09}$ e ($\square$) $Ce_{0,082}Ti_{0,738}O_{1,82}Cu_{0,18}$, calcinados a 450°C .

III.6.3. Conversão do metanol em função da temperatura de reação - Dependência com a temperatura de calcinação do catalisador $Ce_{0,09}Ti_{0,82}O_{1,91}Cu_{0,09}$

A Figura 53 mostra os efeitos da temperatura de calcinação dos catalisadores na conversão do metanol. Todos os catalisadores calcinados em temperaturas inferiores a 650°C apresentaram mesmo comportamento. Entretanto, a conversão diminuiu sensivelmente quando calcinado a 850°C.

Muito embora tenha sido constatada a migração de cobre do “bulk” para a superfície do catalisador com o aumento da temperatura de calcinação até 650°C, o que a princípio implicaria na melhora da performance catalítica, deve-se lembrar que a área superficial diminui e ocorreu o início da formação de cristalitos de óxido de cobre detectados por DRX. O que possivelmente explica o resultado semelhante da conversão pelo catalisador calcinado até 650°C. Adicionado a este fato está o estudo da morfologia dos poros que mostrou que este catalisador quando calcinado acima de 650°C passaram a ter poros regulares (formatos de cunhas, cones ou placas paralelas), facilitado a difusão dos efluentes da conversão do metanol e contribuindo na detecção.

Já a diminuição da conversão pelo catalisador calcinado a 850°C se deve ao fato deste ter tido sua área BET reduzida drasticamente para 8 m²g⁻¹ e a formação de cristalitos de CuO (observados por DRX e pela análise de XPS), portanto um menor número de sítios ativos expostos do cobre. É importante notar que a esta temperatura de calcinação a fase cristalográfica da titânia é a rutila.

Figura 53: Conversão do metanol em função da temperatura de reação obtida para o catalisador $\text{Ce}_{0,09}\text{Ti}_{0,82}\text{O}_{1,91}\text{Cu}_{0,09}$ calcinado a (□) 290°C, (■) 450°C, (○) 650°C e (●) 850°C.

III.6.4. Seletividade da reação de conversão do metanol pelos catalisadores $\text{Ce}_{0,09}\text{Ti}_{0,82}\text{O}_{1,91}\text{Cu}_{0,09}$ e $\text{Ce}_{0,27}\text{Ti}_{0,64}\text{O}_{1,91}\text{Cu}_{0,09}$

A Figura 54 mostra os resultados de seletividade dos catalisadores $\text{Ce}_{0,09}\text{Ti}_{0,82}\text{O}_{1,91}\text{Cu}_{0,09}$ e $\text{Ce}_{0,27}\text{Ti}_{0,64}\text{O}_{1,91}\text{Cu}_{0,09}$ calcinados a 450°C em função da temperatura de reação. Três produtos de reação foram obtidos da conversão do metanol por estes catalisadores: formiato de metila (HCOOCH_3 , denominado FM), formaldeído (HCHO , denominado F) e CO_x (CO e CO_2).

Os resultados mostram que ambos catalisadores possuem maior seletividade para FM a menores temperaturas de reação. E o produto F foi preferencialmente obtido a maiores temperaturas. Para o catalisador $\text{Ce}_{0,27}\text{Ti}_{0,64}\text{O}_{1,91}\text{Cu}_{0,09}$, o metanol foi convertido em FM com seletividade máxima no intervalo entre 170-262°C. Mesmo a mais alta temperatura (305°C), a seletividade para FM era igual a 50%. Em contraste, para o catalisador $\text{Ce}_{0,09}\text{Ti}_{0,82}\text{O}_{1,91}\text{Cu}_{0,09}$, a seletividade máxima para FM apresentou-se entre 170-241°C, e uma seletividade para FM de 50% foi obtida a 268°C. A conversão do metanol em CO_x foi desprezível em ambos os catalisadores, independentemente da temperatura de reação.

Figura 54: Seletividade dos catalisadores (a) $\text{Ce}_{0.09}\text{Ti}_{0.82}\text{O}_{1.91}\text{Cu}_{0.09}$ e (b) $\text{Ce}_{0.27}\text{Ti}_{0.64}\text{O}_{1.91}\text{Cu}_{0.09}$ para os produtos da reação de conversão do metanol em função da temperatura de reação; ($\square$) formiato de metila, ($\bullet$) formaldeído e ($\blacktriangle$) CO_x .

Capítulo IV: Conclusões

O óxido de céria adicionado ao suporte TiO_2 efetivamente agiu como promotor da estabilização de sua estrutura inibindo a transição de fase anatase – rutilo e a sinterização das partículas, conduzindo a diminuição do tamanho dos cristalitos de titânia (da ordem de nanopartículas) e conseqüentemente acarretando no aumento da área superficial ativa, corroborando com os resultados dos testes catalíticos.

A distribuição das fases cristalográficas TiO_2 -rutilo e anatase no catalisador depende: (a) da temperatura de calcinação, a temperaturas mais altas somente a fase rutilo é formada, (b) da adição de cobre, a qual favoreceu a formação da estrutura TiO_2 -rutilo quando calcinado acima de 650°C e (c) da adição de cério que favoreceu a formação da fase anatase quando calcinados a 650°C . Nenhuma solução sólida foi identificada. A formação de cristalitos de CuO depende da temperatura de calcinação das amostras (a partir de 650°C) juntamente do alto teor de cério, quando o cobre encontra-se mais exposto superficialmente.

Provavelmente uma fina camada de céria é formada sobre TiO_2 , numa estrutura Ce-O-Ti , na qual o cério teve seu ambiente local distorcido e uma segunda espécie de Ti^{4+} adicional a tetragonal foi originada na superfície. Nesta situação as espécies de cobre estão bem dispersas sobre este suporte misto e o catalisador apresentou a máxima conversão do metanol, evidenciando o efeito sinérgico entre CuO e o suporte misto $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$.

A céria quando em excesso origina a fase cristalina de CeO_2 -cerianita isolada. O óxido de cobre encontra-se disperso sobre a céria isolada e sobre o suporte misto. Concluiu-se que uma quantidade limitada de céria pode interagir com a superfície da titânia, o excedente dá origem a céria isolada que interage diretamente com o cobre, decrescendo a atividade catalítica.

Referências bibliográficas

- [1] Guerrero-Ruiz, A.; Rodriguez-Ramos, I.; Fierro, J.L.G., *Applied Catalysis*, **72**, p.119, 1991.
- [2] Tatibouët, J.M., *Applied Catalysis A: General*, **148**, p.213, 1997.
- [3] Music, A.; Batista, J.; Levec, J., *Applied Catalysis A: General*, **165**, p.115, 1997.
- [4] Chauvel, G. L.; Castex, L., *Procédés de Petrochimie*, eds Technip, Paris, tomol, p.67, 1985.
- [5] Satterfield, C.N., "Heterogeneous Catalysis in industrial practice", Mac Graw-Hill, Inc., New York, 2nd ed., 1991.
- [6] Bhattacharyya, S.K.; Nag, N.K.; Ganguly, N.D., *J. Catal.*, **23**, p.158, 1971.
- [7] Chen, A.K.; Masel, R., *Surface Science*, **343**, p.17, 1995.
- [8] Domokos, L.; Katona, T.; Molnár, Á., *Catalysis Letters*, **40**, p.215, 1996.
- [9] Bond, G. C., "Catalysis by Metal", Academic Press Inc., 1962.
- [10] Jernigan, G. G.; Somorjai, G. A., *J. Catal.*, **147**, p.567, 1994.
- [11] Breen, J.P.; Ross, J.R.H., *Catalysis Today*, **51**, p.521, 1999.
- [12] Takezawa, N.; Iwasa, N., *Catalysis Today*, **36**, p.45, 1997.
- [13] Cheng, W.-H., *Applied Catalysis A: General*, **130**, p.13, 1995.
- [14] Larsson, P.-O.; Berggren, H.; Anderson, A.; Augustsson, O., *Catalysis Today*, **35**, p.137, 1997.
- [15] Larsson, P.-O.; Andersson, A., *Applied Catalysis B: Environmental*, **24**, p.175, 2000.
- [16] Dong, G.; Wang, J.; Gao, Y.; Chen, S., *Catalysis Letters*, **58**, p.37, 1999.
- [17] Tsodiko, M.V.; Trusova, Ye. A.; Slivinski, Ye. V.; Hernandez, G. G.; Kochubey, D. I.; Lipovich, V. G.; Navio, J. A. In: Delmon, B., et eds. *Studies in surface and catalysis*;118: *Preparation of Catalysts VII*, 1998.
- [18] Okamoto, Y.; Gotoh, H. Hishida,K.; Aritani, H.; Tanaka, T.; Yoshida, S., *Applied Surface Science*, **121/122**, p.509, 1997.

- [19] Boccuzzi, F.; Chiorino, A.; Martra, G.; Gargano, M.; Ravasio, N.; Garrozzini, B., *J. Catal.*, **165**, p.129, 1997.
- [20] Aritani, H.; Akasaka, N.; Tanaka, T.; Funabiki, T.; Yoshida, S.; Gotoh, H.; Okamoto, Y., *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **92**, p.2625, 1996.
- [21] Kumar, P. M.; Badrinarayanan, S.; Sastry, M., *Thin Solid Films*, **358**, p.122, 2000.
- [22] Lin, J.; Yu, J.C., *J. of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **116**, p.63, 1998.
- [23] Chen, L. X.; Rajh, T.; Wang, Z.; Thurnauer, M. C., *J. Phys. Chem. B*, **101**, p.10688, 1997.
- [24] Larsson, P.-O.; Andersson, A., *J. Catal.*, **179**, p.72, 1998.
- [25] Jung, K.-D.; Joo, O.-S.; Han, S.-H.; Uhm, S.-J.; Chung, I.-J., *Catalysis Letters*, **34**, p.303, 1995.
- [26] Rodriguez-Ramos, I.; Guerrero-Ruiz, A.; Rojas, M. L.; Fierro, J.L.G., *Applied Catalysis*, **68**, p.217, 1991.
- [27] Balducci, G.; Kaspar, J.; Fornasiero, P.; Graziani, M.; Islam, M. S.; Gale, J. D., *J. Phys. Chem. B*, **101**, p.1750, 1997.
- [28] Trovarelli, A.; Zamar, F.; Llorca, J.; Leitenburg, C.; Docetti, G.; Kiss, J. T., *J. Catal.*, **169**, p.490, 1997.
- [29] Travarelli, A., *Catal. Ver.-Sci. Eng.*, **38**, p.439, 1996.
- [30] Zhang, Y.; Anderson, S.; Muhammed, M., *Applied Catalysis B: Environmental*, **6**, p.325, 1995.
- [31] Inaba, H.; Tagawa, H., *Solid State Ionics*, **83**, p.1, 1996.
- [32] Yao, H. C.; Yao, Y. F., *J. Catal.* **86**, p.254, 1984.
- [33] Brinker, C. J.; Scherer, G. W., "Sol-gel Science: the Physics of Chemistry of Sol-Gel Processing", Academic Press Limited, 1993.
- [34] Luo, M.-F.; Zhong, Y.-J.; Yuan, X.-X.; Zheng, X.-M., *Applied Catalysis A: General*, **162**, p.121, 1997.
- [35] Cataluña, R.; Baibich, I. M.; Dallago, R. M.; Martinez-Arias, A. and Soria, J., *Quim. Nova*, **24**(1), p.55, 2001.
- [36] Alves, V.A.; Silva, L.A.; Boodts, F.C., *Química Nova*, **23**(5), p.608, 2000.
- [37] Alves, V.A.; Silva, L.A.; Castro, S. C.; Boodts, F.C., *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **94**, p.711, 1998.
- [38] Ernst, B.; Hilaire, L.; Kiennemann, A., *Catalysis Today*, **50**, p.413, 1999.

- [39] Brinker, C. J.; Scherer, G. W., *"Sol-gel Science: the Physics of Chemistry of Sol-Gel Processing"*, Academic Press Limited, 1993.
- [40] Zou, W.; Gonzalez, R. D., *Applied Catalysis A: General*, **126**, p.351, 1995.
- [41] Pajonk, G. M., *Applied Catalysis*, **72**, p.217, 1991.
- [42] Lee, A. L.; Zahansky, R. F.; Huber, W. J., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **29**, p.766, 1990.
- [43] Vayenas, C. G., *Solid State Ionics*, **28**(3), p.1521, 1988.
- [44] Iler, R.K., *"The Chemistry of Silica"*, Wiley, New York, 1979.
- [45] Gonzalez, R.D.; Lopez, T.; Gomez, R., *Catalysis Today*, **35**, p.293, 1997.
- [46] Warren, B.E., *X-ray Diffraction* (Addison-Wesley, Reading, MA, 1969), p.253.
- [47] Teeuw, D.H.J.; de Haas, H.; De Hosson, J.T.M., *J. Mater. Res.*, **14**(5), p.1896, 1999.
- [48] Michalowicz, A., EXAFS pour le Mac: in *"Logiciels pour la Chimie"*, Edt: Société Française de Chimie, Paris (1991) 102.
- [49] "Report on the International Workshops on Standards and Criteria in XAFS", In: *X-Ray Absorption Fine Structure: Proceedings of the VI International Conference on X-Ray Absorption Fine Structures*, eds. S.S. Hasnain (Ellis Horwood, New York, 1991) 752.
- [50] Shirley, D. A., *Phys. Rev. B*, **5**, p.4709, 1972.
- [51] Yuan, S.; Mériaudeau, P.; Perrichon, V., *Applied Catalysis B: Environmental*, **3**, p.319, 1994.
- [52] Dauscher, A.; Wehrer, Hilaire, L., *Catalysis Letters*, **14**, p.171, 1992.
- [53] Ramis, G.; Busca, G.; Cristiani, C.; Liette, L.; Forzatti, P.; Bregani, F., *Langmuir*, **8**, p.1744, 1992.
- [54] Martinez-Arias, A.; Cataluña, R.; Conesa J.; Soria, J.; Cortés, V., *Studies in Surface Science and Catalysts*, **116**, p.591, 1998.
- [55] López, T.; Gómez, R.; Pecci, G.; Reyes, P.; Bokhimi; Novaro, O., *Materials Letters*, **40**, p.59, 1999.
- [56] Xia, B.; Huang, H.; Xie, Y., *Materials Science and Engineering B*, **57**, p.150, 1999.
- [57] Anderson, C.; Bard, A. L., *J. Phys. Chem B.*, **101**, p.2611, 1997.
- [58] Lamonier, C.; Benneni, A.; D'Huysser, A.; Aboukaïs, A.; Wrobel, G., *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **92**(1), p.131, 1996.
- [59] Liu, W.; Flytzani-Stephanopoulos, M., *J. Catalysis*, **153**, p.304, 1995.
- [60] Wu, Z.Y.; Ouvrard, G.; Gressier, P.; Natoli, C.R., *Phys. Rev. B*, **55**, p.10382, 1997.
- [61] Luca, V.; Djajanti, S.; Howe, R.F., *J. Phys. Chem. B*, **102**, p.10650, 1998.

- [62] Ruiz-López, M. F.; Muñoz-Páez, A., *J. Phys.: Condens. Matter*, **3**, p.8981, 1991.
- [63] Brydson, R.; Sauer, H.; Engel, W.; Thomas, J. M.; Zeitler, E.; Kosugi, N.; Kuroda, H.; *J. Phys.: Condens. Matter*, **1**, p.797, 1989.
- [64] Usov, O. A.; Pogrebetskii, K. Yu.; Melekh, B. T.; Yur'ev, Yu. N.; Song, S. A., *Physics of the Solid State*, **5**(41), p.811, 1999.
- [65] Waychunas, G.A., *Amer. Mineral.*, **72**, p.89, 1987.
- [66] Grunes, L.A., *Phys. Rev. B*, **27**, p.2111, 1983.
- [67] Farges, F.; Brown Jr, G. E.; Rehr, J. J., *Geochimica et Cosm. Acta.*, **60**(6), p.3023, 1996.
- [68] Chen, L.X.; Raji, T.; Jager, W.; Nedeljkovic, J.; Thurnauer, M.C., *J. Synchrotron Radiation* **6**, p.445, 1999.
- [69] Farges, F., *J. Non-Crystalline Solids*, **244**, p.25, 1999.
- [70] Takahashi, Y.; Shimizu, H.; Usui, A.; Kagi, H.; Nomura, M., *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **64**(17), p.2929, 2000.
- [71] Soldatov, A. V.; Ivanchenko, T. S.; Kotani, A.; Bianconi, A., *Physica B*, **208&209**, p.53, 1995.
- [72] Ghigna, P.; Spinolo, G.; Scavini, M.; Tamburini, A.; Chadwick, A.V., *Physica C* **253**, p.147, 1995.
- [73] Douillard, L.; Gautier, M.; Thomat, N.; Henriot, M.; Guittet, M. J., Duraud, J.P. and Tourillon, G., *Phys. Rev. B.*, **49**(23), p.16171, 1994.
- [74] Kaindl, G.; Schmiester, G.; Sampathkumaran, E. V.; Wachter, P., *Phys. Rev. B*, **38**(14), p.10174, 1988.
- [75] Briois, V., Tese (Doutorado), 1991- LURE, France.
- [76] Okamoto, Y.; Kubota, T.; Gotoh, H.; Ohto, Y.; Aritani, H.; Tanaka, T. and Yoshida, S., *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **94**, p.3743, 1998.
- [77] Kuroda, Y.; Konno, S.; Yoshikawa, Y.; Maeda, H.; Kubozono, Y.; Hamano, H.; Kumashiro, R.; Nagao, M., *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **93**, 11, p.2125, 1997.
- [78] Kumashiro, R.; Kuroba, Y.; Nagao, M., *J. Phys. Chem. B*, **103**, p.89, 1999.
- [79] Carley, A.F.; Chalker, R.; Riviere, J.C.; Roberts, M.W., *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **83**, p.351, 1987.
- [80] Lu, L.; Bernasek, S.L.; Schwartz, J., *Surface Science*, **458**, p.80, 2000.
- [81] Gao, X.; Wachs, I. E., *Catalysis Today*, **51**, p.233, 1999.
- [82] Stakheev, A.Y.; Shpiro, E. S.; Apijok, J., *J. Phys Chem*, **97**, p.5668, 1993.

- [83] Thromat, N.; Gautier-Soyer, M.; Bordier, G., *Surface Science*, **345**, p.290, 1996.
- [84] Shyu, J.Z.; Weber, W.H.; Gandhi, H.S., *J. Phys. Chem.*, **92**, p.17, 1988.
- [85] Normand, F.L.; Hilaire, L.; Kili, K.; Krill, G.; Maire, G., *J. Phys. Chem*, **92**, p.2561, 1988.
- [86] Bak, K.; Hilaire, L., *Applied Surface Science*, **70/71**, p.191, 1993.
- [87] Mullins, D.R.; Overbury, S.H.; Huntley, D. R., *Surf. Sci.*, **409**, p.307, 1998.
- [88] Laachir, A.; Perrichon, V.; Badri, A.; Lamotte, J.; Catherine, E.; Lavalley, J. C.; Fallah, J. E.; Hilaire, L.; Normand, F. I., Quéméré, E., Sauvion, G. N. and Touret, O., *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **87**(10), p.1601, 1991.
- [89] Galtayries, A.; Sporken, R.; Riga, J.; Blanchard, G.; Caudano, R., *J. of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, **88-91**, p.951, 1998.
- [90] Tschöpe, A.; Trudeau, M.L.; Ying, J.Y., *J. Phys. Chem*, **103**, p.8858, 1999.
- [91] Park, P.; Ledford, S., *Applied Catalysis B: Environmental*, **15**, p.221, 1998.
- [92] Niemantsverdriet, J.W., *Spectroscopy in Catalysis: an introduction*, Weinheim; New York ; Cambridgr ; Tokyo: VCH, 1995.
- [93] Chusuei, C. C.; Brookshier, M. A.; Goodman, D. W., *Langmuir*, **15**, 2806, 1999.
- [94] Rynkowski, J.; Farbotko, J.; Touroude, R.; Hilaire, L., *Applied Catalysis A: General*, **203**, p.335, 2000.

Anexo I: Métodos experimentais de caracterização – Princípios básicos

AI.1. Caracterização textural

A textura de um sólido é definida pela disposição e dimensões relativas dos diferentes elementos constituintes. No caso de materiais porosos ela depende fundamentalmente da morfologia das partículas e sua determinação envolve a determinação da área específica, volume de poros, distribuição de tamanho e forma de poros.

Existem diversas técnicas para determinar estes parâmetros, porém a melhor maneira de obter a área superficial, volume, distribuição e forma de poros de sistemas porosos é através do método de adsorção gasosa. Esta adsorção dependendo da força de interação entre as moléculas do gás ou vapor adsorvido e a superfície sólida é dividida em duas categorias:

- (a) a adsorção química ou quimissorção envolve interações com potenciais associados a ligações químicas, o que faz o processo irreversível. Neste caso, uma alta temperatura sob evacuação se faz necessário para uma remoção parcial do gás adsorvido,
- (b) a adsorção física ou adsorção reversível (ou adsorção de Van der Waals) é o resultado de uma interação relativamente fraca e tem as seguintes características [1]:
 - 1) é acompanhada por um calor de adsorção sem mudanças destrutivas da superfície do sólido durante o processo de adsorção;
 - 2) fisicamente as moléculas adsorvidas estão livres para cobrir toda a superfície, podendo ser utilizadas para calcular a área superficial do material.
 - 3) a superfície pode ser coberta por mais de uma camada de adsorvente, permitindo assim a medida do volume de poros;
 - 4) uma vez que não envolve energia de ativação como na adsorção química, ele pode ser rapidamente concluído, exceto quando os poros são muito pequenos, os quais dificultam a difusão das moléculas;
 - 5) não ocorre a temperaturas elevadas;

AI.1.1. Medidas de área superficial (BET) [2, 3]

As técnicas de adsorção de gás envolvem a determinação da quantidade de gás necessária para formar uma camada monomolecular na superfície a ser medida.

Existem diversos tratamentos teóricos para o cálculo da área superficial através da adsorção gasosa, entre os quais, os mais importantes são os de Langmuir e de BET (Brunauer, Emmet e Teller). Assumindo como conteúdo básico que as forças ativas na condensação são as responsáveis pela energia de ligação na adsorção de multicamada, Brunauer, Emmet e Teller mostraram que a expressão matemática que descreve esta adsorção de moléculas na superfície é:

$$\frac{P}{V_a (P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} \frac{P}{P_0} \quad (\text{AI.1})$$

Onde V_a é o volume do gás adsorvido em pressão P , P_0 é a pressão de saturação do gás adsorvente, V_m o volume do gás adsorvido quando a superfície está totalmente coberta por uma monocamada de moléculas e C uma constante dada por:

$$C = e^{\frac{E_1 - E_2}{RT}} \quad (\text{AI.2})$$

onde E_1 é o calor de adsorção da primeira camada adsorvida, e E_2 o calor de liquefação do gás adsorvente, R a constante dos gases e T a temperatura (em Kelvin). A equação (AI.1) representa a isoterma de adsorção, que pode ser obtida experimentalmente medindo-se a quantidade de gás adsorvido para valores crescentes de pressão até atingir a saturação ($P/P_0 = 1$), onde todo o gás é condensado.

A equação (AI.1) é válida para o cálculo da área superficial específica se P/P_0 está no intervalo entre 0,05 e 0,35. Esta restrição de intervalo de pressão relativa é devido à duas hipóteses contidas no modelo BET:

- 1- despreza as heterogeneidades da superfície do sólido (importante para pressões relativas baixas),
- 2- despreza as interações entre as moléculas do gás adsorvente (importante para pressões relativas altas).

Neste intervalo o gráfico de $P/[V_a (P_0 - P)]$ em função de P/P_0 é linear e permite calcular V_m e C a partir dos coeficientes linear e angular, b e a , respectivamente, da reta resultante:

$$V_m = \frac{1}{a+b} \quad \text{e} \quad C = \frac{a}{b} + 1 \quad (\text{AI.3})$$

A área específica (S_{BET}) é definida como a área superficial recoberta por cada molécula de gás multiplicada pelo número de moléculas contidas em V_m . Assim sendo, tomando-se o valor de V_m nas condições normais de temperatura (273K) e pressão (760 mmHg) (CNTP), e considerando-se a adsorção de N_2 a 77K tem-se:

$$S_{\text{BET}} (\text{m}^2 / \text{g}) = 4,37 \cdot V_m \quad (\text{AI.4})$$

considerando-se que 1 cm³ de N_2 do volume da monocamada nas CNTP ocupa 4,37 m².

Numa montagem experimental, como a esquematizada na Figura AI.1, para medida de área superficial, a quantidade de gás em qualquer parte do sistema é uma função de PV/T . O gás é admitido em quantidades incrementais. Primeiramente, o gás é distribuído na tubulação do sistema de volume V_d e temperatura T_d , onde sua pressão P_1 é medida. Então, a válvula de comunicação é aberta e o gás se expande no novo espaço, e uma nova pressão de equilíbrio P_2 é estabelecida. Agora o gás fica parcialmente distribuído na tubulação do aparelho desde a intercessão da tubulação principal e o porta amostra a temperatura intermediária T_i ; próximo a amostra, o gás é adsorvido pela mesma a uma temperatura T_s , em geral a do nitrogênio líquido (77 K). Um balanço para esta redistribuição é dado pela equação,

$$\frac{P_1 V_d}{T_d} = \frac{P_2 V_d}{T_d} + \frac{P_2 V_s}{T_s} + \frac{P_2 V_i}{T_i} + \frac{760 V_a}{273} \quad (\text{AI.5})$$

Onde V_s , V_i e V_a são respectivamente o volume do espaço livre sobre a amostra (volume morto), o volume da tubulação de interconexão e o volume de gás removido pela adsorção com o adsorvido em condições padrões (760 mmHg). Quando o processo é repetido uma segunda vez, a pressão P_2 que foi a pressão final anterior torna-se base, ou a pressão de equilíbrio P_e para o passo seguinte.

Figure AI.1: Esquema simplificado do aparelho experimental: (1) medidor de pressão, (2) tubulação do sistema (volume V_d e temperatura T_d), (3) vácuo, (4) Hélio, (5) Nitrogênio, (6) tubulação intermediária (volume V_i e temperatura T_i), (7) porta amostra, (8) amostra a temperatura T_s e (9) volume morto (V_s).

AI.1.2. Isoterma de adsorção e dessorção de Nitrogênio

Distribuição de tamanho de poros [4-6]

Ao analisar uma estrutura porosa através da adsorção de um gás é conveniente classificar os poros de acordo com os seus tamanhos. Segundo Dubinin [7] os poros estão classificados como:

- 1) microporos, quando os poros têm raio $< 15 \text{ \AA}$,
- 2) mesoporos, quando os poros têm raios entre 15 e 500 $\text{\AA}$,
- 3) macroporos, quando os poros têm raios entre 500 e 1000 $\text{\AA}$.

A análise de estrutura utilizando adsorção de gás nitrogênio foi restringida a poros entre 15 e 1000 $\text{\AA}$.

Os desvios da isoterma padrão, curva (b) como mostrado na Figura AI.2 são observados em materiais porosos onde além da adsorção, ocorre a condensação capilar dos gases nas estruturas [5]. O desvio negativo, observado na curva (a), está associado à diminuição da superfície acessível ao gás devido ao fechamento de microporos ou de poros do tipo fenda. Na curva (c), o sólido adsorve um volume de gás superior ao previsto pela isoterma padrão, o que é atribuído à condensação capilar nos mesoporos.

Figura AL2: Diagramas- t típicos de sólidos porosos (curvas a e c) e não porosos (curva b), t é a espessura da camada de adsorção [5].

A adsorção de um gás, a uma temperatura constante, numa superfície sólida obedece a um dos cinco possíveis tipos de isotermas classificadas segundo a IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), como mostrado na Figura AI.3(a).

Figura AI.3: Tipos de (a) isotermas de adsorção e (b) de histereses, classificadas segundo a IUPAC [5].

- **Tipo I:** este tipo de isoterma ocorre quando a adsorção é limitada a poucas camadas moleculares. Ela é encontrada em sistemas microporos, onde os poros pouco excedem o diâmetro molecular do adsorvente.
- **Tipo II:** esta isoterma é o tipo mais comum encontrada em medidas de adsorção e ocorre em sistemas não porosos ou com poros cujos diâmetros são superiores aos microporos. O ponto de inflexão ou joelho da isoterma corresponde à

ocorrência da formação da primeira camada. Com o aumento da pressão relativa, o sólido fica coberto de diversas camadas até que na saturação seu número será infinito.

- **Tipo III:** ocorre quando o calor de adsorção é menor que o calor de liquefação do adsorvente. Assim, a adsorção adicional é facilitada devido a interação do adsorvente com a camada adsorvida ser maior que a interação com a superfície adsorvedora.
- **Tipo IV:** ocorre em materiais possuindo uma distribuição de poros de 15 a 1000 Å. A inflexão ou 1º patamar (a menores valores de P/P_0) corresponde também à cobertura de uma monocamada. A segunda inflexão mostra a adsorção devido à condensação capilar.

O caminho inverso da isoterma, a partir de P_0 , resulta na isoterma de dessorção. Em muitos casos verifica-se que as duas curvas não coincidem, resultando em uma histerese. Sendo as interações sólido-gás exclusivamente de natureza física, as formas das isotermas de adsorção e dessorção (da histerese) serão determinadas pela textura do sólido. Então, o fenômeno de histerese nas isotermas de adsorção física esta associado ao calor de adsorção e à dimensão característica dos poros presentes no sólido, ela resulta de diferenças entre os mecanismos de condensação e evaporação, sendo sua forma determinada principalmente pela geometria dos poros.

A condensação capilar pode ser descrita pela equação de Kelvin, que relaciona a curvatura do menisco líquido no poro com a pressão relativa P/P_0 para a qual se verifica a condensação:

$$\ln\left(\frac{P}{P_0}\right) = \frac{2f \cdot \gamma \cdot V_L \cdot \cos \phi}{r \cdot R \cdot T}, \quad (\text{AI.6})$$

onde V_L é o volume molar do líquido (gás condensado no capilar), γ a tensão superficial, ϕ representa o ângulo de contato líquido-sólido, R a constante universal dos gases, T a temperatura absoluta e f é um fator que depende da forma do menisco formado pelo líquido.

A partir da equação (AI.6) e considerando-se as diferenças entre as formas do menisco durante a adsorção e a dessorção, é possível interpretar os tipos de histereses

apresentadas na Figura AI.3(b). A IUPAC classificou os diferentes tipos de histerese e designou-as por H1, H2, H3 e H4.

- **Tipo H1:** normalmente está associada a materiais porosos constituídos por aglomerados rígidos de partículas esféricas de tamanho uniforme ordenadas regularmente. Daqui resulta uma distribuição bem definida dos tamanhos de poros. Um modelo de capilares adequado para esta distribuição é de cilindros.
- **Tipo H2:** associa-se este tipo de histerese aos diferentes mecanismos de condensação e evaporação em poros com um gargalo estreito e corpo largo (poros em forma de tinteiro).
- **Tipo H3:** está associado a agregados não rígidos de partículas em formas de placa, originando poros em fendas.
- **Tipo H4:** também está associada a poros estreitos em fendas; o caráter tipo I da isoterma é indicativo de microporos.

Da curva V_L versus r um gráfico de dY/dr em função de r dá a curva de distribuição do tamanho do poro. Esta curva que se apresenta geralmente sob a forma de uma gaussiana de erro, descreve a extensão na qual os poros de um dado raio contribuem para o volume interno total. Existe, quase sempre, um máximo bem definido, que mostra o valor médio do raio de todos os capilares acessíveis, menores que 300 Å.

AI.2. Difração de raios-X (DRX)

AI.2.1. Produção de raios-X (DRX) [8-10]

Tradicionalmente, os raios-X são produzidos pela desaceleração de elétrons movendo-se rapidamente na direção de um alvo metálico (por exemplo, o cobre). Numa fonte convencional desta radiação, os elétrons gerados pelo aquecimento de um filamento de tungstênio são acelerados através de uma diferença de potencial V no cátodo e atingem um alvo (ânodo) sob vácuo para produzir o espectro de difração de raios-X.

Quando a voltagem de aceleração atinge um certo potencial crítico, dependente do material do alvo, os elétrons são capazes de remover elétrons das camadas mais internas do material, portanto produzindo uma vacância em uma camada do cerne. Quando os

elétrons de camada mais externas passam a ocupar este buraco, ocorre a emissão de radiação eletromagnética de energia bem definida conhecida como linhas características.

A linha $K\alpha$ do cobre de energia 8,04 eV e comprimento de onda de 0,15418 nm ocorre devido à criação de um buraco na camada K, o qual é preenchido por um elétron da camada L, emitindo um quanta de raio-X. A radiação $K\beta$ é emitida quando este buraco é preenchido por um elétron da camada M.

AI.2.2. Difração de raios-X e Lei de Bragg [9, 10]

Os raios-X são suficientemente energéticos para penetrarem nos sólidos e apropriados para investigarem sua estrutura interna. Os raios-X utilizados na difração têm comprimento de onda aproximadamente no intervalo entre 0,5-2,5 Å, isto é, da ordem de grandeza dos diâmetros atômicos que funcionam como redes de difração.

O processo de difração de raio-X é o espalhamento elástico (Rayleigh) dos fótons desta radiação pelos átomos do material analisado (amostra) que estão dispostos numa rede cristalina. Os raios-X são espalhados pelos elétrons da amostra através de uma interação dos elétrons negativamente carregado e o campo magnético do raio-X incidente. Os elétrons da amostra respondem ao campo aplicado oscilando com o período do feixe de raios-X. O movimento acelerado dos elétrons resulta na emissão de seus próprios campos magnéticos, idênticos em comprimento de onda e fase ao raio-X incidente. O campo magnético resultante que propaga radialmente a partir da fonte de espalhamento é chamado de onda de espalhamento.

A lei de Bragg prevê as condições em que é possível que feixes de raios-X sejam difratados por um cristal. As linhas tracejadas na Figura AI.4(a) representam a intersecção com o plano da figura de um conjunto arbitrário de planos que passam através dos centros elementares. A distância perpendicular entre planos adjacentes é d .

A Figura AI.4(b) mostra uma onda incidente sobre a família de planos, com seus raios fazendo um ângulo θ com o plano. Para o caso de um único plano, ocorre “reflexão” do tipo especular para qualquer valor de θ . Para existir uma interferência construtiva no feixe difratado a partir de toda a família de planos, na direção θ , os raios provenientes de planos separados precisam reforçar-se um com o outro. Isto significa que a diferença de

caminho para raios provenientes de planos adjacentes (abc na Figura AI.4(b)) precisa ser um número inteiro do comprimento de onda ou

$$2d \sin\theta = m\lambda \quad m = 1, 2, 3, \dots \quad (\text{AI.7})$$

Esta relação foi chamada de Lei de Bragg. A quantidade d nessa equação é a distância perpendicular entre os planos. O espaçamento interplanar d_{hkl} é função dos índices de Miller (índices planares, h, k, l) e das constantes da rede ($a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$). A relação exata depende do sistema cristalino envolvido, por exemplo:

Sistema cúbico
$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (\text{AI.8})$$

Sistema tetragonal
$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2 (a^2/c^2)}} \quad (\text{AI.9})$$

Figura AI.4: (a) as linhas tracejadas representam um conjunto arbitrário de planos paralelos, conectando células unitárias. A distância interplanar é d . (b) Um feixe incidente colide com um conjunto de planos. Um feixe difratado intenso será observado, se a lei de Bragg for observada.

AI.2.3. Equação de Scherrer – Tamanho da partícula [9]

A largura da curva de difração da Figura AI.5 aumenta quando a espessura do cristal decresce, isto é o intervalo angular ($2\theta_1 - 2\theta_2$) aumenta quando m (número de planos atômicos do cristal) decresce. A largura B é usualmente medida, em radianos, a uma intensidade igual à metade do pico de intensidade máxima.

Figura A1.5: Efeito do tamanho da partícula sobre a curva de difração (esquema) [9].

Uma medida grosseira de B pode ser feita pela diferença:

$$B = \frac{1}{2} (2\theta_1 - 2\theta_2) = \theta_1 - \theta_2 \quad . \quad (\text{A1.10})$$

As equações da diferença de caminho para dois ângulos relacionado à espessura total do cristal (t) ao invés da distância entre planos adjacentes:

$$2t \sin \theta_1 = (m+1)\lambda \quad , \quad (\text{A1.11})$$

$$2t \sin \theta_2 = (m-1)\lambda \quad . \quad (\text{A1.12})$$

Subtraindo a equação (A1.11) pela (A1.12)

$$t (\sin \theta_1 - \sin \theta_2) = \lambda \quad . \quad (\text{A1.13})$$

$$2t \cos \left(\frac{\theta_1 + \theta_2}{2} \right) \sin \left(\frac{\theta_1 - \theta_2}{2} \right) = \lambda \quad , \quad (\text{A1.14})$$

Mas θ_1 e θ_2 são ambos aproximadamente iguais a θ_B , então

$$(\theta_1 + \theta_2) = 2\theta_B \quad \text{e} \quad \sin \left(\frac{\theta_1 - \theta_2}{2} \right) = \frac{\theta_1 - \theta_2}{2} \quad (\text{aproximadamente}). \quad (\text{A1.15})$$

Portanto

$$2t \left(\frac{\theta_1 - \theta_2}{2} \right) \cos \theta_B = \lambda \quad , \quad (\text{A1.16})$$

ou

$$t = \frac{\lambda}{B \cos \theta_B} \quad (\text{AI.17})$$

Um tratamento mais exato leva a fórmula de Scherrer

$$t = \frac{0,9\lambda}{B \cos \theta_B} \quad (\text{AI.18})$$

AI.3. Microscopia eletrônica de transmissão (TEM) [11, 12]

AI.3.1. Interação dos elétrons com a matéria

O microscópio eletrônico é uma técnica bastante direta para determinar a estrutura cristalina, a distância repetitiva da rede e o tamanho e forma de partículas suportadas. Outra aplicação é a informação sobre a composição e estrutura interna de partículas pela detecção de raio-X característicos que são produzidos pela interação dos elétrons com a matéria.

Os elétrons têm comprimentos de onda característicos menores que um Å. A Figura AI.6 resume o que acontece com os elétrons quando um feixe primário de energia entre 100 e 400 eV atinge a amostra:

- Dependendo da espessura da amostra uma parte dos elétrons atravessa-a sem sofrer perda de energia. Uma vez que a atenuação do feixe depende da densidade e espessura, os elétrons transmitidos formam uma projeção bidimensional da amostra.
- Elétrons são difratados pelas partículas se estas são favoravelmente orientados na direção do feixe, possibilitando a obtenção de informação cristalográfica.
- Os elétrons podem colidir com os átomos nas amostras e serem retroespalhados; o retroespalhamento é mais efetivo quando a massa do átomo aumenta.
- Elétrons Auger e raios-X são formados na relaxação de átomos que tiveram seus caroços ionizados.
- Elétrons excitam vibrações características nas amostras que podem ser estudadas pela análise da perda de energia sofrida pelos elétrons primários ("loss electron").
- Muitos elétrons perdem energia em uma cascata de colisões inelásticas consecutivas. Muitos dos elétrons secundários emitidos pela amostra têm seus últimos processos de perda de energia na região superficial.

- A emissão de fótons no intervalo de UV e infravermelho, chamada de catodo-luminescência, é principalmente causada pela re-combinação de pares de elétron-buraco na amostra.

Os elétrons que sofrem espalhamentos com pequenas mudanças de direção em relação ao feixe incidente ($\pm 5^\circ$) são os de maior interesse nas análises do TEM pela própria construção do equipamento. Além do mais, a amostra deve ser pouco espessa para se evitar múltiplo-espalhamentos que dificultam a interpretação dos dados obtidos (imagens e padrões de difração).

As características do evento de espalhamento são controladas por fatores tais como a energia do elétron e o número atômico do átomo espalhador. Ao se considerar uma espécie ao invés de um único átomo, fatores como a espessura, densidade e cristalinidade da espécie também se tornam importantes.

O critério de Rayleigh clássico para estimar a resolução da imagem formada no microscópio ótico pode fornecer uma idéia comparativa da resolução obtida utilizando o TEM, esta relação fornece aproximadamente a menor distância que pode ser resolvida, δ

$$\delta = \frac{0,61\lambda}{\mu \sin\beta} \quad , \quad (\text{AI.19})$$

onde λ é o comprimento de onda da radiação, μ o índice de refração e β é o semi-ângulo de coleta das lentes de magnificação. Por questão de simplicidade $\mu \sin\beta$ pode ser aproximado para 1 e a resolução é aproximadamente igual à metade do comprimento de onda da luz. Tomando-se como exemplo a luz verde, de $\lambda \cong 550$ nm, a resolução de microscópio ótico para este comprimento de onda é aproximadamente igual a 300 nm (ou 1000 átomos de diâmetro). Em um TEM, a resolução (equação (AI.19)) pode ser aproximada para $0,61\lambda$.

A equação de Broglie mostra que o comprimento de onda do elétron, λ em nm, está relacionado com a sua energia, E em eV, (ignorando efeitos relativísticos),

$$\lambda \sim \frac{1,22}{E^{1/2}} \quad . \quad (\text{AI.20})$$

O comprimento de onda do elétron com energia igual a 100 keV no microscópio é 0,004 nm, a resolução estimada então é igual a 0,0024nm, muito menor que o diâmetro atômico.

Figura AI.6: A interação entre o feixe de elétrons primário e a amostra em um microscópio leva a um número de sinais detectáveis [16].

AI.3.2. Parte instrumental do TEM – Formação da imagem

A Figura AI.7 mostra esquematicamente o TEM. O instrumental do TEM é de uma certa maneira parecido com o de um microscópio ótico trocando-se as lentes óticas por lentes eletromagnéticas. Os elétrons são emitidos de um canhão de elétrons por emissão termoiônica ou Schottky. O feixe de elétrons incidente de alta energia e alta intensidade atravessa uma condensadora, que permite a variação da abertura de iluminação e da área iluminada da amostra, produzindo raios paralelos que atingem o material. A distribuição da intensidade eletrônica após deixar a amostra é magnificada e projetada em uma tela fluorescente por um sistema de lentes de 3 a 4 estágios. A imagem pode ser registrada pela exposição direta de uma emulsão fotográfica ou digitalmente via uma tela fluorescente acoplada a uma fibra ótica ligada a uma câmara CCD (o sensor de imagem “Charged-Coupled Device” consiste de carreiras de fotodiodos de silício). As lentes objetivas são as mais importantes lentes no TEM, uma vez que elas formam as imagens que serão magnificadas pelas outras lentes. Portanto, concluindo, uma parte fundamental do microscópio é uma tela de visão que traduza intensidade eletrônica em intensidade de luz, que pode ser observada e registrada.

Figura AI.7: Esquema simplificado do microscópio eletrônico de transmissão (TEM) [12].

AI.5. Espectroscopia de absorção de raios-X (XAS) [8, 13-16]

AI.5.1. Coeficiente de absorção e borda de absorção

A espectroscopia de absorção de raios-X mede o coeficiente de absorção dos raios-X, $\mu(E)$, como uma função da energia da radiação incidente, $E = h\nu$. Quando um feixe de fótons de raios-X atravessa um material, a intensidade do raio incidente, I_0 , decresce de uma quantidade que é dependente das características de absorção do material sendo irradiado. Para um a trajetória da radiação de comprimento dx através do material o decréscimo dI é dado por

$$dI = -\mu(E)I dx \quad (AI.21)$$

Integrando a equação (AI.21) sobre a espessura total x , obtém-se a Lei de Beer-Lambert

$$I_t = I_0 e^{-\mu(E)x} \quad (AI.22)$$

onde I_t é a intensidade do feixe transmitido.

Quando o comprimento de onda λ do raio -X decresce gradualmente, o coeficiente de absorção μ decresce até um certo valor de λ para o qual a absorção cresce abruptamente. Esta descontinuidade no coeficiente de absorção corresponde à excitação de um elétron do cerne do átomo para um estado excitado vacante (espectro XANES) ou para o estado contínuo (espectro EXAFS) e é conhecida por borda de absorção, E_{edge} . Isto é, a borda de absorção corresponde a um fóton de raio-X tendo energia suficiente para livrar um elétron ligado no átomo. Quando os elétrons ligados pertencem à camada $1s$ a borda é chamada de borda-K, se a camada é a $2p$ a correspondente borda é chamada de borda-L. Na borda de absorção, a energia cinética do elétron (E_K) é definida E_0 , freqüentemente referida como energia do ponto-zero ou potencial interno, e o seu valor é dependente da natureza do átomo estudado.

AI.5.2. Espectro XANES –

“X-ray absorption near-edge spectroscopy”

Próximo e abaixo da borda de absorção (“x-ray absorption near-edge spectroscopy”, $E < E_0$, Figura AI.8(a)), geralmente aparecem picos de absorção devido a excitações do elétron no estado fundamental que passa para um estado eletrônico excitado abaixo do nível de Fermi. Kroning [17] foi o primeiro a apontar que a estrutura fina logo acima da borda de absorção é devida a orbitais moleculares não ocupados.

A análise teórica do espectro XANES envolve a solução da equação de Schrödinger para um intervalo de baixa energia, no qual a interação do elétron com o átomo é muito forte. Mais especificamente, o elétron é ejetado para um estado a apenas algumas dezenas de eV acima da energia de Fermi com energia cinética baixa e livre caminho médio grande ($E_0 < E < E_0 + 20 - 50$ eV, Figura AI.8(b)), favorecendo processos de múltiplo-espalhamentos (MS) inelásticos do fotoelétron (Figura AI.9(a)) [15]. Portanto, a interação de muitos corpos, espalhamentos múltiplos, distorção da função de onda do estado excitado pelo campo de Coulomb etc são efeitos de grande importância nas características do espectro XANES.

Figura AL8: Espectro de absorção de raios-X em função da energia do fóton $E = hv$, (a) e (b) região dos espectros XANES e (c) região dos espectros EXAFS.

Devido a estes efeitos e principalmente ao espalhamento inelástico do elétron excitado e o tempo de vida finito do buraco do caroço, somente um grupo (“cluster”) de tamanho finito é relevante para determinar o estado final da onda do fotoelétron, o espectro fornece informações sobre o arranjo espacial dos átomos da vizinhança do absorvedor, distâncias radiais quanto suas orientações relativas, ângulos de ligação etc [8, 14, 15]. Mudanças ao redor da distribuição de carga de um dado átomo em ambientes químicos diferentes podem alterar as energias dos níveis do caroço, produzindo mudanças na borda de absorção que se destacam no XANES.

Figura AL9: Esquema dos espalhamentos: (a) múltiplos-espalhamentos no regime XANES e (b) espalhamento simples no regime de EXAFS [15].

A teoria de XANES ainda não é completamente quantitativa. Embora o espectro XANES seja objeto de muitas investigações, não existe um completo entendimento [13].

AI.5.3. Espectros EXAFS

O espectro de EXAFS (“Extended X-ray absorption fine spectroscopy”) geralmente refere-se à região entre 50 e 1000 eV acima da borda de absorção ($E_0 + 50\text{eV} < E < E_0 + 1000\text{ eV}$). Para qualquer energia do fóton incidente acima da energia E_0 (Figura AI.8(c)), a energia cinética do fotoelétron ejetado é dada por $E_K = h\nu - E_{\text{binding}}$ ou em termos de onda esférica (k),

$$k = \sqrt{\left(\frac{8\pi^2 m}{h^2}\right)(h\nu + E_0 - E_{\text{edge}})} \quad , \quad (\text{AI.23})$$

onde, m a massa do elétron e h a constante de Plank.

O coeficiente de absorção linear $\mu(E)$ é proporcional a probabilidade de transição do efeito fotoelétrico. Segundo a Regra de Ouro de Fermi a probabilidade de transição é uma função das funções de onda do estado inicial e do estado final

$$\mu(E) = C \left| \langle \psi_f | \hat{e}r | \psi_i \rangle \right|^2 \delta(E_f - E_i - h\nu) \quad . \quad (\text{AI.24})$$

onde $\hat{e}$ é o vetor campo elétrico polarizado do fóton e r o vetor coordenada do elétron [14]. A função de onda do estado final ψ_f consiste de duas partes principais, a onda eletrônica que deixa o átomo absorvedor, ψ_{outgoing} , e a onda eletrônica que é retroespalhada pelos átomos da vizinhança, $\psi_{\text{backscattered}}$,

$$\psi_f = \psi_{\text{outgoing}} + \psi_{\text{backscattered}} \quad . \quad (\text{AI.25})$$

A interferência entre estas duas funções ondas do estado final leva a observação da estrutura fina no espectro de absorção de raio-X, que são variações senoidais do coeficiente de absorção, $\mu(E)$, em função da energia do fóton incidente, conhecidas como oscilações EXAFS. Cada par de átomos do tipo absorvedor-espalhador introduz uma oscilação EXAFS. Portanto, a estrutura fina origina-se se o átomo absorvedor está rodeado por vizinhos (Figura AI.10).

Figura AI.10: Absorção de raio-X como função da energia do fóton $E = h\nu$ para um átomo livre e para átomos em uma rede. A estrutura fina representa a função EXAFS [18].

A amplitude de cada oscilação de EXAFS depende do número de coordenação e do poder de espalhamento do átomo vizinho, bem como do seu tipo de ligação e da distância ao absorvedor. Nas oscilações EXAFS, os picos correspondem à onda retroespalhada em fase com a parte que deixa o átomo absorvedor, enquanto que os vales aparecem quando as duas estão fora de fase (Figura AI.11).

Figura AI.11: Esquema da posição radial da onda fotoeletrônica. As linhas sólidas indicam as ondas que deixa o átomo absorvedor e as tracejadas indicam as ondas espalhadas pelos átomos vizinhos.

O fotoelétron deve ir e voltar do átomo central ao átomo vizinho para produzir a interferência. Logo, a frequência de cada oscilação depende da distância entre ambos. Além da diferença de fase provocada por esta “viagem” do fotoelétron, existe uma fase provocada devido à interação do mesmo com os potenciais do átomo central e dos átomos retroespalhados. Conhecidas estas defasagens, seja através de cálculos teóricos, seja através de sua determinação experimental por meio de materiais bem conhecidos, pode-se determinar distâncias interatômicas na vizinhança do absorvedor.

AI.5.3.c. A fórmula de EXAFS

O coeficiente de absorção acima da borda de absorção é definido como

$$\mu_{\text{total}} = \mu_0 [1 + \chi_{\text{EX}}] \quad , \quad (\text{AI.26})$$

com μ_0 representando o “background” atômico. χ_{EX} forma a parte oscilatória da absorção total, descrevendo o espalhamento do elétron que deixa o átomo absorvedor na direção dos átomos da vizinhança, a função EXAFS. Uma vez que a parte oscilatória é criada pela interferência entre as ondas que deixa o átomo absorvedor e a retroespalhada, χ_{EX} contém informações sobre a estrutura local ao redor do átomo absorvedor.

Nos estados XANES a interação entre os elétrons e os átomos vizinhos é muito forte, porém no limite de EXAFS, de alta energia, torna-se menos intensa. A altas energias, o espalhamento dos elétrons excitados é bastante fraco, que uma contribuição significativa para a função de onda do estado final nas proximidades do átomo absorvedor é devido à trajetória na qual o elétron é espalhado somente uma única vez antes de retornar ao átomo absorvedor (espalhamento simples, Figura AI.9(b)). Uma vez que o regime EXAFS é dominado pelo espalhamento simples, a informação que o mesmo contém é puramente geométrica e mais facilmente extraída que as contidas nos espectros XANES [14].

Como já foi mencionada, a função χ é a soma de ondas individuais devido a tipos diferentes de átomo da vizinhança ou distâncias diferentes do mesmo tipo de vizinhos. A validade da teoria da ordem a curto alcance de Kroning foi bastante implementada por Sayers e colaboradores [18] que desenvolveram a parametrização quantitativa de EXAFS que se tornou padrão para muitos trabalhos correntes [14]

$$\chi(k) = \sum_{j=1}^{\text{esferas}} A_j(k) \sin(2kR_j + 2\delta_c + \Phi) \quad . \quad (\text{AI.27})$$

No espaço k , cada onda é caracterizada por uma amplitude moduladora,

$$A_j(k) = N_j \frac{e^{-2R_j/\lambda(k)}}{kR_j^2} S_o^2(k) f_j(k) e^{-2\sigma_j^2 k^2} \quad . \quad (\text{AI.28})$$

Uma esfera de coordenação é definida pela identidade do átomo espalhador e a distância ao átomo central. Os parâmetros são a distância interatômica R , o número de coordenação N (ou número de espalhamentos equivalentes) e o fator Debye-Waller, $e^{-2\sigma^2 k^2}$, que inclui

flutuações no comprimento da ligação devido a temperatura e a desordem estrutural. A função $f_j(k)$ é a amplitude (ou performance) do retroespalhamento do j^{th} vizinho, δ_c é a mudança de fase da onda do estado final do átomo central e $\lambda(k)$ é o livre caminho médio, S_0^2 é o fator de redução da amplitude devido a efeitos de muitos-corpos.

A dependência da estrutura oscilatória com a distância interatômica e a energia está refletida no termo seno ($2kR_j$). O decaimento da onda devido ao livre caminho médio ou tempo de vida finito (incluído o tempo de vida do buraco do caroço) do fotoelétron é expresso no termo $e^{-2R_j/\lambda(k)}$. Este fator é bastante responsável pelo curto alcance (da ordem de Å) no material sondado nos experimentos EXAFS. A força das ondas de interferência refletidas depende do tipo e do número de átomos vizinhos através da amplitude de retroespalhamento $f(k)$ que se reflete intensamente na magnitude do sinal EXAFS. Outros fatores, como o fator de onda esférica $\left(\frac{1}{kR_j^2}\right)$ e o termo de livre caminho médio, são secundários, mas importante na análise quantitativa da amplitude EXAFS. Uma maior contribuição à fase total é dada pela mudança de fase δ_c (ou defasagem) no átomo absorvedor, uma vez que o fotoelétron “sente” o potencial criado por este átomo duas vezes. O fator Φ é a mudança de fase devido ao átomo retroespalhador.

O fato de que $\chi(k)$ ser uma somatória sobre todas as esferas de coordenação ao redor de um átomo específico, enfatiza que a absorção de raios-X é uma técnica que investiga o volume (“bulk”). A função EXAFS fornece informação sobre a coordenação média ao redor do elemento absorvedor.

AI.5.3.d. Critérios gerais de análise dos dados - EXAFS

(A) Isolando $\chi(k)$ dos dados experimentais

Em um experimento de transmissão, $\mu(x)$ é obtido a partir das medidas de I_0 , intensidade da radiação antes da amostra, e I_t , intensidade da radiação após a amostra,

$$\mu(x) = \ln \left(\frac{I_0}{I_t} \right) \quad (\text{AI.29})$$

Como definido na equação (AI.26), $\chi(E)$ pode ser obtido uma vez que a absorção atômica é conhecida pelo cálculo

$$\chi(E) = \frac{\mu_{\text{total}} - \mu_{\text{atômico}}}{\mu_{\text{atômico}}} \quad (\text{AI.30})$$

Antes de μ_0 ser determinada, a pré-borda (absorção de raios-X antes da borda de absorção) tem que ser subtraída. A pré-borda é normalmente aproximada por uma função Victoreen modificada e calculada por extrapolação dos dados desta região.

Após a subtração da pré-borda, a energia da borda (isto é, E_{edge}) deve ser definida. O valor da energia da borda é usado no cálculo de k ($\text{\AA}^{-1}$) como dado pela equação (AI.23). A escolha desta energia é bastante arbitrária. O ponto de inflexão (isto é, o máximo na primeira derivada da borda de absorção) é geralmente considerado. Contudo, as presenças de excitações eletrônicas e ressonâncias podem encobrir a exata posição da E_{edge} . A fim de se evitar esta complexidade, a posição a meia altura (0,5-0,6) da borda normalizada é também freqüentemente escolhida como E_{edge} . O potencial interno, E_0 , é normalmente escolhido como zero.

O “background” atômico ($\mu_{\text{atômico}}$) após a borda de absorção é determinado normalmente utilizando uma função spline:

$$\sum_{i=1}^{\text{NPTS}} \frac{(\mu_{\text{X}_i} - \text{BCK}_i)^2}{e^{-W \text{EK}_i^2}} \leq \text{SM} \quad (\text{AI.31})$$

A função spline consiste de quatro parâmetros: SM (“smoothing parameter”), W (fator peso), o início e o final da energia que determina o número de pontos. Quanto mais pontos disponíveis, melhor a função spline é definida.

Antes de $\chi(k)$ seja determinada, a absorção total obtida experimentalmente deve ser normalizada. Geralmente, os espectros são normalizados 50 eV após a borda de absorção. Finalmente, $\chi(k)$ é calculado segundo a equação (AI.30).

(B) Transformada de Fourier

A função $\chi(k)$ é uma somatória de vários termos seno de diferentes frequências. A transformada de Fourier (TF) resolve o espalhamento de cada distância em uma banda fina de coeficiente de Fourier ao longo do eixo R, isto é, a transformada de Fourier de $k^n \chi(k)$ resulta em uma função de distribuição radial definida no espaço-R:

$$TF(R) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{k_{\min}}^{k_{\max}} w(k) k^n \chi(k) e^{i2kR} dk \quad (AI.32)$$

Na TF está incluída uma função “janela” $w(k)$ que seleciona o intervalo em k a ser transformado, determinante na resolução da TF.

A TF pode ser obtida com diferentes pesos em k (multiplicada por uma potência k^n), o que ajuda a enfatizar as regiões de maior intensidade do espalhamento dos elementos ao redor do átomo absorvedor.

A transformada resultante é uma função complexa. A parte absoluta da TF é determinada principalmente pelo número de vizinhos e distorções, e a parte imaginária é bastante utilizada na análise da distância entre os átomos absorvedor-espalhador.

(C) Filtragem da TF

A filtragem da Fourier envolve a transformada de Fourier dos dados $k^n \chi(k)$ no espaço R , selecionando o intervalo de distância de interesse (isolamento das esferas de coordenação) e a transformada inversa dos dados para o espaço k . Portanto, a função resultante $\chi_j(k)$ é para uma específica esfera. Este método permite obter padrões de amplitude do retroespalhamento e da fase a partir de compostos de referência.

(D) Fase e amplitude do retroespalhamento derivadas do espectro EXAFS de composto padrão

Para que a equação (AI.27) seja determinada, o número de coordenação, a distância e a desordem, a amplitude do retroespalhamento e a fase devem ser conhecidos. Os dois últimos parâmetros são transferíveis de um composto para outro, se o mesmo par absorvedor-espalhador está envolvido e se a estrutura deste composto padrão é bem conhecida. O espectro de absorção de raio-X é obtido para este padrão, e $\chi_j(k)$ é isolado para uma esfera de coordenação segundo a procedimento descrito anteriormente, obtém-se então,

$$\chi_{\text{ref}}(k) = A_{\text{ref}}(k) \sin[2kR_{\text{ref}} + 2\delta_{\text{cref}} + \Phi_{\text{ref}}(k)] \quad (\text{AI.33})$$

A fase ($2\delta_{\text{cref}} + \Phi_{\text{ref}}(k)$) e a amplitude do retroespalhamento $f_{\text{ref}}(k)$ podem ser determinados utilizando as funções $A_{\text{ref}}(k)$ e $[2kR_{\text{ref}} + 2\delta_{\text{cref}} + \Phi_{\text{ref}}(k)]$ e os valores conhecidos de N_{ref} e R_{ref} . A hipótese da transferibilidade química da fase e da amplitude do retroespalhamento, que supõe que estes valores se conservam de um sistema a outro, é válida desde que as ligações químicas ou as distâncias não variem muito do sistema modelo para o sistema desconhecido.

A principal vantagem de utilizar os parâmetros experimentais é que se eles são analisados (além de obtidos) sob as mesmas condições das amostras desconhecidas, fatores que de uma certa maneira são subjetivos, isto é, normalização, E_0 , subtração do “background”, efeitos multieletrônico e inelástico são compensados.

AI.6. Espectroscopia fotoeletrônica de raios-X (XPS) [16, 19, 20]

AI.6.1. Princípio básico – efeito fotoelétrico

O princípio básico da técnica de XPS está mostrado na Figura AI.12. A técnica de XPS é baseada no efeito fotoelétrico. A energia transportada por um fóton de raio-X é absorvida pelo átomo alvo, levando a origem do estado excitado, que é relaxado pela emissão de um fotoelétron (ionização de átomo) proveniente do cerne do átomo. A energia cinética E_K do fotoelétron depende da energia do fóton incidente, $h\nu$, expressa pela lei fotoelétrica de Einstein,

$$E_K = h\nu - E_B - \phi \quad (\text{AI.34})$$

onde, E_B é a energia de ligação do fotoelétron com relação ao nível de Fermi e ϕ é a função trabalho do espectrômetro. Em XPS mede-se a intensidade de fotoelétrons $N(E)$ como função de suas energias cinéticas (E_K). Porém, os espectros de XPS são usualmente graficado com $N(E)$ sendo função de E_B .

Figura AI.12: Transição eletrônica envolvida na fotoemissão de um elétron $2p_{3/2}$ do cobre [19].

Uma vez que os níveis de energia são quantizados, os fotoelétrons possuem uma distribuição de energia cinética que consiste de picos discretos, associados às camadas eletrônicas do átomo foto-ionizado. A identificação dos elementos presentes na superfície é feita diretamente pela determinação das energias de ligação dos picos fotoelétricos. A intensidade (área integrada do pico fotoelétrico) é proporcional ao número de átomos no volume detectado, permitindo, portanto, obter-se informações sobre a composição superficial.

Os picos dos fotoelétrons são rotulados segundo os números quânticos do nível do qual o elétron se origina. Um elétron com momento angular orbital L (s, p, d, f etc) e momento angular de spin S tem um momento angular orbital total $L = L + S$. Cada nível com $J \geq 1$ tem dois sub-níveis, pois $S = \pm 1/2$, com uma separação de energia conhecida por separação spin-órbita. Por exemplo, o elétron do nível 2p do cobre origina dois picos de fotoemissão, $2p_{3/2}$ (com $L = 1$, $J = 1 + 1/2$) e $2p_{1/2}$ (com $L = 1$, $J = 1 - 1/2$).

A intensidade relativa dos picos é determinada pela multiplicidade dos níveis correspondentes igual a $2J + 1$. Portanto, a intensidade relativa das componentes $J = 1/2$ e $J = 3/2$ do dubleto do cobre é 2:4.

XPS é uma das técnicas mais frequentemente aplicada na caracterização das superfícies de sólidos [16]. Ela fornece a identificação elementar, o número de coordenação e o estado químico de átomos localizados próximos a superfície (poucas camadas atômicas) da amostra. Uma técnica torna-se sensível à superfície se a radiação a ser

detectada pode “viajar” não mais que a distância atômica (0,5 a 3,0 nm) através dos sólidos. Os elétrons com energia cinética entre 10 e 1500 eV são ideais ao estudo de superfícies, pois seus livres caminhos médios nos sólidos são daquela ordem.

A energia precisa e o formato de uma linha particular em um espectro de XPS é uma função não somente do elemento emissor, mas também de seu ambiente local e estado químico. Qualquer efeito que pode causar uma perturbação dos níveis de energia dos átomos na região da superfície do átomo alvo origina uma concomitante variação no espectro de XPS. Isto dá origem a mudanças químicas na energia que são observadas no espectro, o que é extremamente importante para a interpretação espectral.

AI.6.2. Energia de ligação

Na prática, os dados de XPS são usados como se fossem característicos dos átomos como estão antes do evento do efeito fotoelétrico acontecer. Porém os dados de fotoemissão representam um estado do qual o elétron acabou de deixar o átomo.

Considerando um átomo contendo N elétrons, com energia total E_N^i no estado inicial i . O átomo absorve um fóton de energia $h\nu$, o evento de absorção ocorre em menos de 10^{-17} s. Após 10^{-14} s, o átomo emite um fotoelétron com energia cinética E_k e passa para um o estado final com um elétron a menos e um buraco no nível interno. O balanço da energia deste evento é,

$$E_N^i + h\nu = E_{N-1,l}^f + E_k \quad , \quad (\text{AI.35})$$

onde,

- E_N^i é a energia total de um átomo com N elétrons no estado inicial, isto é, antes da fotoemissão ocorrer,
- $h\nu$ é a energia do fóton,
- $E_{N-1,l}^f$ é a energia total do átomo com $N-1$ elétrons e um buraco no nível l , no estado final,
- E_k é a energia cinética do fotoelétron.

O rearranjo dos termos mostra que a energia de ligação com relação ao nível de Fermi é

$$E_B = h\nu - E_k - \phi = E_{N-1,l}^f - E_N^i - \phi \quad . \quad (AI.36)$$

Os $N-1$ elétrons remanescentes no estado final do átomo, assim como os elétrons dos átomos da vizinhança, sentem a presença do buraco do cerne. Como resultado eles relaxam para uma energia total menor do átomo de uma quantidade ΔE_{relax} . Esta energia de relaxação, que tem contribuições intra e extra atômicas, está incluída na energia cinética do fotoelétron. Então, a energia de ligação não é igual à energia do orbital do qual o fotoelétron é emitido; a diferença é causada pela reorganização dos elétrons remanescentes quando um elétron é removido de uma camada mais interna.

Como consequência, a energia de ligação de um fotoelétron contém informação do estado do átomo antes da fotoionização (estado inicial) e do átomo ionizado depois da emissão do elétron (estado final). O modelo do potencial de carga explica a física da mudança da energia de ligação acima colocada,

$$E_B^i = kq_i + \sum_j \frac{q_j}{r_{ij}} + E_B^{\text{ref}} \quad , \quad (AI.36)$$

onde,

- E_B^i é a energia de ligação de um elétron de um átomo i ,
- q_i é a carga do átomo,
- k é uma constante,
- q_j é a carga do átomo j da vizinhança átomo,
- E_B^{ref} é a energia da referência,
- r_{ij} é a distância entre o átomo i e o átomo j .

O primeiro termo indica que a energia de ligação aumenta com o aumento da carga positiva do átomo do qual o fotoelétron se origina.

Referências bibliográficas

- [1] Lowell, S.; Schield, J.E. in: Powder Surface Area and Porosity, 2nd ed. By Champion and Hall, London, 1984.
- [2] Lowell, S. in: Introduction to Powder Surface Area, ed. By John Wiley & Sons, New York, 1979.
- [3] Clyde, O.Jr.; Dallavalle, J.M. in: Fine Particle Measurement, ed. By MacMillan Company, New York, 1959.
- [4] Figueiredo, J.H.; Ribeiro, F.R. in: Catálise Heterogénea, ed. Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 1987.
- [5] Santilli, C.V.; Pulcinelli, S.H., *Cerâmica*, **39** (259), p.11, 1993.
- [6] Gregg, S.J.M.; Sing, K.S.W. in: Adsorption, Surface Area and Porosity, 2nd, ed. Academic Press, 1982.
- [7] Dubinin, M.M., *Zh. Fiz. Khim.*, **34**, p.959, 1960.
- [8] Teo, K.B. in: EXAFS: Principles and Data Analysis, ed. Springer-Verg, Berlin Heidelberg New York Tokyo, 1986.
- [9] Cullity, B.D. in: Elements of X-Ray Diffraction, 2nd, ed. Addison-Wesley Publishing Company, Inc., 1978.
- [10] Williams, D.B.; Carter, C.B. in: Transmission Electron Microscopy: a Textbook for Materials Science, vol.2, ed. Plenum Press, New York and London, 1996.
- [11] Williams, D.B.; Carter, C.B. in: Transmission Electron Microscopy: a Textbook for Materials Science, vol.1, ed. Plenum Press, New York and London, 1996.
- [12] Reimer, L. in: Transmission Electron Microscopy: Physics Formation and Microanalysis, 4 ed., ed. Springer-Verlag, Heidelberg, Germany, 1997.
- [13] Rehr, J. J.; Albers, R. C., *Reviews of Modern Physics*, **72** (3), p.621, 2000.
- [14] Koningsberger, D. C. in: X-ray Absorption Spectroscopy, eds. Koningsberger D. C. and Prins R., ed. John Wiley & Sons, New York, 1988.
- [15] Bianconi, A.; Garcia, J.; Benfatto, M. in: XANES in Condensed Systems, in Synchrotron Radiation in Chemistry and Biology I, ed. Mandelkow, I., p. cm. – (Topics in Current Chemistry; 145), ed. Bookbinding: Lüderitz & Bauer, berlin, 1988.
- [16] Niemantsverdriet, J. W. in: Spectroscopy in Catalysis: An Introduction, VCH Publishers, New York, 1995.
- [17] Kroning, R. De L., *Z. Physics*, **1**, p.119, 1920.

- [18] Sayers, D. C.; Stern, E. A.; Lyte, F. W., *Phys. Rev. Lett.*, **27**, p.1204, 1971.
- [19] Graham, C. S. in: *Surface Analysis by Electron Spectroscopy: Measurement and Interpretation*, ed. Plenum Press, New York, 1994.
- [20] Nascente, P. A. P., *Revista Brasileira de Aplicação de Vácuo*, **17** (1), p.15, 1998.

Anexo II: Mecanismos de formação do formiato de metila - Funções catalíticas do cobre e metais do grupo VIII

Diferentes produtos podem ser obtidos das reações de oxidação ou desidratação do metanol pela variação da natureza do catalisador e das condições das reações (Figura AII.1). Uma vez que a natureza da ligação superficial formada na adsorção de uma molécula qualquer depende fortemente da estrutura eletrônica do adsorvente e, devido a isso, é de se esperar que ocorra especificidade na adsorção, e consequentemente, na atividade catalítica. A quimissorção é altamente específica: ocorrerá somente se o adsorvedor for capaz de formar uma ligação química com o adsorvido.

As reações esquematizadas na Figura AII.1 estão divididas em duas vias principais: (i) reações de oxidação, nas quais o oxigênio é necessário (através da adição ao fluxo de gases ou fornecido pelo catalisador) e (ii) reações de desidratação, nas quais o oxigênio não é necessário. Com exceção do dimetil éter, todas as reações passam por um processo oxidativo. Os produtos que aparecem nestas reações são: formaldeído (CH_2O), formiato de metila (HCOOCH_3), dimetil éter (CH_3OCH_3) e monóxido de carbono [1]. A formação de hidrogênio nunca é observada quando a reação é alimentada por fluxo de oxigênio, somente água é detectada.

Figura AII.1: Diferentes reações de oxidação e desidratação do metanol [1].

A Figura AII.2 mostra um esquema representativo destes principais produtos da oxidação do metanol em função do carácter ácido-base dos sítios ativos. Pela seletividade é possível caracterizar as propriedades ácido-base dos catalisadores [1].

Figura AII.2: Esquema representativo dos produtos de reação como função do caráter ácido-base dos sítios ativos [1].

As funções catalíticas do cobre são bem diferentes daquelas dos metais do grupo VIII (Fe, Ru, Co, Ni, Rh) na conversão dos álcoois [2]. O metanol é desidrogenado a formiato de metila sobre catalisadores de cobre através da reação (1.1), enquanto que sobre catalisadores de metais do grupo VIII é decomposto conforme a reação (AII.1) [2, 3]

Segundo Chung e colaboradores [3] o formiato de metila pode ser formado a partir do metanol e/ou formaldeído sobre catalisadores de cobre. Dois mecanismos foram sugeridos (Figura AII.3): (a) reação biomolecular de formaldeído e (b) reação entre espécies metóxi ($\text{CH}_3\text{O}^\cdot$) e formaldeído (reação metanol-formaldeído).

Figura AII.3: Esquemas propostos para a formação do formiato de metila a partir da catálise do metano e/ou formaldeído [3].

Os mesmos pesquisadores utilizando um cromatógrafo a gás acoplado a um espectrômetro de massa, monitoraram a catálise do metanol com ^{13}C sobre catalisadores de

Cu/ZnO. Os resultados apontam como mecanismo principal de formação do formiato de metila a partir do metanol e/ou formaldeído a reação entre superfície-espécies metóxi(CH_3O^-)-formaldeído (Figura AII.3(b)).

Estudos em ciência de superfície revelaram que estruturas de aldeídos adsorvidos sobre metais do grupo 1B (Cu e Ag) são bem diferentes daquelas sobre grupo VIII (Rh, Ru, Pt, Pd) [4]. Os aldeídos adsorvem preferencialmente na estrutura- $\eta^1(\text{O})$ (Figura AII.4(a)) sobre os metais 1B, enquanto que sobre os metais do grupo VIII apareceram como aldeídos- $\eta^2(\text{C},\text{O})$ (Figura AII.4(b)).

Figura AII.4: Esquema da adsorção de aldeídos sobre superfícies dos metais (a) do grupo 1B e (b) do grupo VIII [5].

As espécies $\text{HCHO}-\eta^1(\text{O})$ preservam a identidade molecular de HCHO e desorvem sem decomposição. Em contraste, nas espécies aldeído- $\eta^2(\text{C},\text{O})$ as ligações C-C e C-H são rapidamente quebradas. Sugerindo que as espécies $\text{HCHO}-\eta^1(\text{O})$ formadas no curso das reações são atacadas pelo nucleófilo CH_3OH (CH_3O^- - metóxi) e a reação ocorre conforme equação abaixo:

A decomposição das espécies $\text{HCHO}-\eta^2(\text{C},\text{O})$ ocorre rapidamente devido a forte tendência dos metais de doar elétrons para os orbitais anti-ligantes π_{CO}^* do aldeído [2, 4]. Então, na desidrogenação do metanol por catalisadores do grupo VIII, os produtos encontrados foram CO e H_2 (reação (AII.1)) [2].

As sugestões acima estão de acordo com resultados e propostas (Figura AII.3(b)) colocadas por Chung et al. [3] para desidrogenação do metanol sobre Cu/ZnO. Assim como com dados mais recentes de seletividade ao formiato de metila e CO obtidos a partir da desidrogenação do metanol sobre catalisadores de cobre e de metais do grupo VIII (Ni, Rh, Pt, Pd) suportados sobre SiO_2 , conforme mostrado na Tabela AII.1 [2].

Tabela AII.I: Desidrogenação do metanol sobre catalisadores de cobre e de metais do grupo VIII (Ni, Rh, Pt, Pd) suportados sobre SiO₂.

Catalisador	Seletividade	Seletividade
	CO	HCOOCH ₃
Metal grupo VIII/SiO ₂	100	0
Cu/SiO ₂	6	94

Referências bibliográficas

- [1] Tatibouët, J.M., *Applied Catalysis A: General*, **148**, p.213, 1997.
- [2] Takezawa, N. and Iwasa, N., *Catalysis Today*, **36**, p.45, 1997.
- [3] Chung, M.-J., Moon, D.-J., Park, K.-Y. and Ihm, S.-K., *J. Catalysis*, **136**, p.609, 1992.
- [4] Davis, J.L. and Barteu, M.A., *Surf. Sci*, **235**, p.235, 1990.