



COPPE/UFRJ

SÍNTESE DE NANOPARTICULAS DE ÓXIDO DE CÉRIO APLICADAS NA REAÇÃO
DE ISOSÍNTESE

Raimundo Crisóstomo Rabelo Neto

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Ciências em Engenharia Química.

Orientador: Martin Schmal

Rio de Janeiro

Dezembro de 2009

SÍNTESE DE NANOPARTICULAS DE ÓXIDO DE CÉRIO APLICADAS NA REAÇÃO
DE ISOSÍNTESE

Raimundo Crisóstomo Rabelo Neto

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO LUIZ
COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA (COPPE) DA
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS
NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM CIÊNCIAS EM
ENGENHARIA QUÍMICA.

Examinada por:

Prof. Martin Schmal, Dr. Ing.

Profa. Márcia Walquiria de Carvalho Dezotti, D.Sc.

Fabio Bellot Noronha, D.Sc.

Ruth Liebson Martins, D.Sc.

Prof. Evandro Brum Pereira, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

DEZEMBRO DE 2009

Rabelo Neto, Raimundo Crisóstomo
Síntese de Nanopartículas de Óxido de Cério Aplicadas
na Reação de Isosíntese / Raimundo Crisóstoo Rabelo
Neto. - Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2009.

XI, 91 p.: il.; 29,7 cm.

Orientador: Martin Schmal

Tese (doutorado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de
Engenharia Química, 2009.

Referências Bibliográficas: p. 79-91.

1. Catálise. 2. Isosíntese. 3. Modos de vibração. I.
Schmal, Martin. II. Universidade Federal do Rio de
Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Química. III.
Titulo.

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador Martin Schmal pelos ensinamentos, incentivos, conselhos, confiança, paciência e por dar-me a mão na hora mais difícil do trabalho. Obrigado por ser esta pessoa tão amiga e generosa.

A Dora e ao Macarão pela valiosa contribuição para que este trabalho pudesse ser realizado, além dos conselhos, ensinamentos e amizade.

Aos funcionários do NUCAT Anacleto, Antônio Roberto, Ayr, Bruno, Carlos André, Célio, Deborah, Leila, Nathalia, Marta, Ricardo, Sérgio, Sônia, Sidnei pela ajuda na realização das análises, pelo companherismos e ajuda durante o desenvolvimento deste trabalho.

Aos amigos do NUCAT André, Adriana, Ângela, Clarissa, Darlan, Elisa, Fabrício, Isabela, Leandro, Karina, Nielson, Rita, Silvia, Marcio Schwaab, Wagner pela colaboração, incentivo e convívio durante o desenvolvimento deste trabalho.

Aos companheiros do PEQ pelo agradável convívio.

Aos amigos do INT pelo incentivo, ajuda e compreensão.

Ao professor Nelson Pinhal (IF/UFRJ) pela colaboração com as análises de ressonância paramagnética.

A Capes e CNPq pela bolsa e apoio financeiro.

A todos que de alguma forma contribuíram para a conclusão deste trabalho.

Aos meus pais Airton e Socorro, irmãos e familiares pelo amor, carinho, confiança, incentivo e por tudo que fizeram para que eu pudesse chegar aonde cheguei.

A minha esposa Erika pelo apoio, carinho, incentivo, compreensão e amor.

Ao meu filho Guilherme pela alegria e luz que trouxe a minha vida.

Resumo da Tese apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Ciências (D.Sc.)

SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE CÉRIO APLICADAS NA REAÇÃO DE ISOSÍNTESE

Raimundo Crisóstomo Rabelo Neto

Dezembro/2009

Orientadores: Martin Schmal

Programa: Engenharia Química

O presente estudo avaliou a isosíntese via hidrogenação do monóxido de carbono sobre nanopartículas de óxido de cério. Os catalisadores foram sintetizados por três diferentes métodos. As propriedades texturais, cristalográficas, físico-químicas e superficiais foram determinadas por várias técnicas tais como DRX, EPR, espectroscopia Raman, TPD-CO₂ e IV-Py. Todos os métodos promoveram a redução de tamanho de partícula, além de favorecer a mudança das propriedades ácido-básicas e a criação de vacâncias de oxigênio. Os testes de atividade catalítica revelaram que os catalisadores CeO₂ (F) e CeZrO₂ apresentaram os melhores desempenhos para a reação de isosíntese, pois os mesmos foram bastante seletivos a hidrocarbonetos C₄ ramificados. Adicionalmente, pode-se verificar que a seletividade a hidrocarbonetos C₄, especialmente isobuteno, está correlacionada a um balanço entre a acidez, a basicidade e a concentração de vacâncias de oxigênio presentes na superfície dos catalisadores.

Abstract of Thesis presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Science (D.Sc.)

SYNTHESIS OF NANOPARTICLES OF CERIUM OXIDE APPLIED IN THE ISOSYNTHESIS REACTION

Raimundo Crisóstomo Rabelo Neto

December/2009

Advisors: Martin Schmal

Department: Chemical Engineering

The present study evaluated the isosynthesis via CO hydrogenation over cerium oxides nanoparticles. The catalysts were synthesized by three different methods. The textural, crystallographic, physicochemical and surface properties were determined by various techniques such as DRX, EPR, Raman spectroscopic, CO₂-TPD, Py-IR. It was found that all methods resulted in the reduction of the crystallite size, and besides favored the change in the acidic and basic properties and the creation of oxygen vacancies. The catalytic performance tests revealed that the catalysts CeO₂ (F) and CeZrO₂ showed the best performance for the isosynthesis reaction, because they were very selective to branched C₄-hydrocarbons. Additionally, it can be seen that the selectivity to C₄ hydrocarbons, especially isobutene, is correlated to a balance between acidity, basicity and concentration of oxygen vacancies present on the surface of catalysts.

ÍNDICE

LISTA DE FIGURAS.....	VIII
LISTA DE TABELAS.....	XI
CAPÍTULO 1 INTRODUÇÃO.....	1
CAPÍTULO 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	7
2.1. Mecanismo da Reação de isosíntese	8
2.2. A Reação de Isosíntese.....	12
2.3. O óxido de Cério	24
CAPÍTULO 3 METODOLOGIA EXPERIMENTAL.....	28
3.1. Síntese dos catalisadores.....	29
3.1.1. Preparo do óxido de CeO ₂ por precipitação.....	29
3.1.2. Preparo do óxidos misto CeZrO ₂ por co-precipitação.....	29
3.1.3. Preparo do óxido de CeO ₂ Flowerlike.....	30
3.1.4. Preparo do óxido de CeO ₂ pelo método hidrotérmico	31
3.1.5. Caracterização da composição química	32
3.1.6. Caracterização textural	32
3.1.7. Difração de Raios X (DRX)	32
3.1.8. Dessorção a Temperatura Programada (TPD).....	33
3.1.9. Adsorção/Dessorção de Piridina acompanhada por Espectroscopia no Infravermelho (IV-Py).	33
3.1.10. Espectroscopia de Ressonância Paramagnética de Elétrons (EPR)	34
3.1.11. Espectroscopia Raman	35
3.1.12. Capacidade de armazenamento de oxigênio (OSC)	35
3.2. Teste de Atividade Catalítica	36
CAPÍTULO 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	38
4.1 Caracterização dos catalisadores.....	39
4.1.1 Composição Química.....	39
4.1.2 Caracterização Textural	39
4.1.3 Difração de raios-X.....	42
4.1.4 Espectroscopia Raman	45
4.1.5 Ressonância paramagnética de elétrons.....	49
4.1.6 Propriedades ácidas e básicas	51
4.1.6.1 Espectroscopia no infravermelho de piridina como moléculas sonda (IV-Py).....	51

4.1.6.2 Dessorção à temperatura programada usando CO ₂ como molécula sonda (TPD-CO ₂)	54
4.1.7 Capacidade de armazenamento de oxigênio (OSC)	56
4.2 Testes de Atividade Catalítica	57
4.2.1 Verificação da ausência de efeitos difusivos	57
4.2.2 Efeito da Temperatura.....	58
4.3 Discussão dos Resultados	64
CAPÍTULO 5 CONCLUSÕES	74
CAPÍTULO 6 SUGESTÕES	77
CAPÍTULO 7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	79

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 – Composição da matriz energética mundial responsável pela fornecimento de energia em 2004 (adaptado de Goldemberg (2009)).	2
Figura 1.2 – Diversidade dos derivados químicos produzidos utilizando o gás de síntese como matéria-prima para a indústria química.	4
Figura 2.1 – Mecanismo de ativação do CO sobre o óxido. (1) formila, (2) formaldeído, (3) formiato, (4) oximetileno, (5) metóxido, (6) metanol e (7) metano (adaptado de Ekerdt et al. (1985) e Mazanec (1986)).	9
Figura 2.2 – Possíveis etapas do mecanismo proposto por Tseng et al., (1988) para formação de hidrocarbonetos C ₄ ramificados e lineares sobre ZrO ₂ (adaptado de Tseng et al., (1988)).	11
Figura 2.3 – Perfil de distribuição dos hidrocarbonetos formados pela hidrogenação do CO (a 0,66 atm, 400 °C e H ₂ /CO=3) sobre os óxidos de Y, La, Ce, Th, Zr, Hf e Nb (Adaptado de Maruya et al. (1985a)).	13
Figura 2.4 – Seletividade a hidrocarbonetos (i-C ₄ e i-C ₅) olefínicos ramificados em relação ao total de hidrocarbonetos produzidos na reação de hidrogenação do CO (a 0,66 atm, 400 °C e H ₂ /CO=3) sobre os óxidos de Y, La, Ce, Th, Zr, Hf e Nb (Adaptado de Maruya et al. (1985a)).	14
Figura 2.5 – Desempenho catalítico dos óxidos de samário preparados por Shi et al., (2007) em função da área superficial (Adaptado de Shi et al., (2007)).	15
Figura 2.6 – Desempenho catalítico dos óxidos de samário preparados por Shi et al., (2007) em função do volume de poros (Adaptado de Shi et al., (2007)).	15
Figura 2.7 – Dependência do desempenho catalítico da ZrO ₂ -N em função da temperatura de calcinação (Adaptado de Su et al., (2000a)).	17
Figura 2.8 – Distribuição dos hidrocarbonetos C ₄ e conversão de CO em função da velocidade espacial para os óxidos de zircônia preparado via sol-gel (A) e comercial (B). Reação a 450 °, 70 atm, e H ₂ :CO= 1. isobuteno, isobutano, (n-butano + 1-buteno) e (cis e trans-buteno) (Adaptado de Feng et al., (1994)).	18
Figura 2.9 – Etapa de inserção de CO no η ³ -enolato como proposto por Jackson e Ekerdt (1990) (Adaptado de Jackson e Ekerdt (1990)).	18
Figura 2.10 – Efeito da eletronegatividade do metal dopante na seletividade a metano (Δ) e hidrocarbonetos C ₄ (●). Eletronegatividade: (Na < Ca < Ce < Nd < Sm < Y < Nd < Nb ₂ O ₅ < Al ₂ O ₃ < SiO ₂) (Adaptado de Maruya et al., (1988)).	20
Figura 2.11 – Comparação da distribuição dos hidrocarbonetos C ₄ para os catalisadores de zircônia dopados com metais do grupo 1 e 2 da tabela periódica. Reação a 450 °, 70 atm, GHSV= 1200 h ⁻¹ , H ₂ :CO= 1. isobuteno, isobutano, (n-butano + 1-buteno) e (cis e trans-buteno) (Adaptado de Feng et al., (1994)).	21
Figura 2.12 – Relação entre conversão e a seletividade a hidrocarbonetos n-C ₄ e a quantidade de sítios ácidos. (●) conversão de CO e (○) seletividade a hidrocarbonetos n-C ₄ (Adaptado de Li et al., (2002)).	22
Figura 2.13 – Relação entre a seletividade a hidrocarbonetos i-C ₄ e a quantidade de sítios básicos (Adaptado de Li et al., (2002)).	22

Figura 2.14 – Dependência da proporção $i\text{-C}_4/\text{C}_4$ em função da relação entre os sítios básicos e ácidos (Adaptado de Li et al., (2002)).	23
Figura 2.15 – Dependência da seletividade a hidrocarbonetos C_4 , da quantidade de sítios ácidos e básicos e do consumo de H_2 em função do conteúdo de céria (A) e ítria (B). (○)- seletividade a hidrocarbonetos $i\text{-C}_4$, (▲)- seletividade a hidrocarbonetos C_4 , (Δ) - quantidade de sítios ácidos, (●) - quantidade de sítios básicos e (■) – consumo de H_2 (Adaptado de Li et al., (2004)).	24
Figura 2.16 – Estrutura da célula unitária do CeO_2 (a) e os planos cristalinos (b) (100), (c) (110) e (c) (111) (Adaptado de Wang e Feng (2003)).	25
Figura 2.17 - Ilustração da camada superficial do óxido cério (Adaptado de Reddy e Khan (2005)).	26
Figura 3.1 – Esquema da metodologia de precipitação e co-precipitação para o preparo dos óxidos simples CeO_2 (P) e misto CeZrO_2 .	30
Figura 3.2 – Diagrama da metodologia de preparo dos óxidos tridimensionalmente ordenados CeO_2 (F).	31
Figura 3.3 – Espécies formadas pela adsorção da molécula de piridina nos sítios de Lewis (a) e de Brønsted (b), segundo (Zaki et al., 2001).	34
Figura 3.4 – Esquema da unidade de teste de atividade catalítica a altas pressões.	37
Figura 4.1 – Isotermas de adsorção (◇) e dessorção (●) de N_2 à -196°C obtidas dos catalisadores: (a) CeO_2 (P), (b) CeO_2 (F), (c) CeO_2 (H) e (d) CeZrO_2 .	40
Figura 4.2 – Difratogramas dos óxidos de cério simples: (a) CeO_2 (P), (b) CeO_2 (F), (c) CeO_2 (H) e do óxido misto (d) CeZrO_2 . (I) Padrão JCPDS 34-0394 da CeO_2 cúbica e (II) JCPDS 28-0271 do óxido misto CeZrO_2 .	43
Figura 4.3 – Espectros Raman dos óxidos de cério simples: (a) CeO_2 (F), (b) CeO_2 (P), (c) CeO_2 (H) e (d) CeZrO_2 .	46
Figura 4.4 – Espectros Raman dos óxidos de cério simples em torno da região de 463 cm^{-1} : (a) CeO_2 (P), (b) CeO_2 (F) e (c) CeO_2 (H).	46
Figura 4.5 – Espectros de EPR dos óxidos de cério simples (a) CeO_2 (F), (b) CeO_2 (P), (c) CeO_2 (H) e (d) CeZrO_2 . (*) sinais característicos de impurezas de Mn^{2+} .	50
Figura 4.6 – Espectros de IV de piridina dos óxidos de cério: (a) CeO_2 (P), (b) CeO_2 (F), (c) CeO_2 (H) e (d) CeZrO_2 .	52
Figura 4.7 – Espectros de IV de piridina na região de hidroxilas dos óxidos de cério: (a) CeO_2 (P), (b) CeO_2 (F), (c) CeO_2 (H) e (d) CeZrO_2 .	53
Figura 4.8 – Perfis das análises de TPD de CO_2 dos óxidos de cério: (a) CeO_2 (P), (b) CeO_2 (F), (c) CeO_2 (H) e (d) CeZrO_2 .	55
Figura 4.9 – Conversão do CO em função do tempo para testes realizados para o catalisador CeO_2 (P) sob distintas vazões volumétricas (▲) 15 mL/min, (●) 30 mL/min. Condições: 425°C , 50 atm, $\text{CO}:\text{H}_2 = 1$ e W/F de $0,067\text{ g}_{\text{cat}}.\text{min}.\text{mL}^{-1}$.	58
Figura 4.10 – Efeito da temperatura na seletividade a hidrocarbonetos (a), seletividade a CO_2 (b) e conversão do CO (c) para os catalisadores: (■) CeO_2 (P), (●) CeO_2 (F), (▲) CeO_2 (H) e	

(★) CeZrO ₂ (P). Condição de reação: 400 a 450 °C, 50 atm, W/F = 0,067 g _{cat} .min.mL ⁻¹ e H ₂ :CO=1	60
Figura 4.11 – Efeito da temperatura na seletividade entre os hidrocarbonetos para o catalisador CeO ₂ (P). Condição de reação: 400 a 450 °C, 50 atm, W/F = 0,067 g _{cat} .min.mL ⁻¹ e H ₂ :CO=1 ...	61
Figura 4.12 – Efeito da temperatura na seletividade entre os hidrocarbonetos para o catalisador CeO ₂ (F). Condição de reação: 400 a 450 °C, 50 atm, W/F = 0,067 g _{cat} .min.mL ⁻¹ e H ₂ :CO=1 ...	62
Figura 4.13 – Efeito da temperatura na seletividade entre os hidrocarbonetos para o catalisador CeO ₂ (H). Condição de reação: 400 a 450 °C, 50 atm, W/F = 0,067 g _{cat} .min.mL ⁻¹ e H ₂ :CO=1 ...	62
Figura 4.14 – Efeito da temperatura na seletividade entre os hidrocarbonetos para o catalisador CeZrO ₂ . Condição de reação: 400 a 450 °C, 50 atm, W/F = 0,067 g _{cat} .min.mL ⁻¹ e H ₂ :CO=1.....	63
Figura 4.15 – Seletividade a CO ₂ e hidrocarbonetos em função da acidez de Brønsted. Condição de reação: 400 °C, 50 atm, W/F = 0,067 g _{cat} .min.mL ⁻¹ e H ₂ :CO=1	66
Figura 4.16 – Seletividade a hidrocarbonetos: C ₁ -C ₃ (▲), C ₄ -C ₅₊ (■), parafínicos (◆), olefínicos (●) em função da acidez de Brønsted dos catalisadores. Condição de reação: 400 °C, 50 atm, W/F = 0,067 g _{cat} .min.mL ⁻¹ e H ₂ :CO=1.	67
Figura 4.17 – Seletividade a isobutano (■) e isobuteno (◆) entre os hidrocarbonetos C ₄ em da acidez de Lewis. Condição de reação: 400 °C, 50 atm, W/F = 0,067 g _{cat} .min.mL ⁻¹ e H ₂ :CO=1 ..	68
Figura 4.18 – Etapa de formação dos hidrocarbonetos C ₄ do mecanismo da reação de Isosíntese proposto por Tseng et al., (1988). (Adaptado de Jacson e Ekerdt (1990b))......	69
Figura 4.19 – Seletividade a isobuteno entre os hidrocarbonetos C ₄ em função da intensidade normalizada do sinal g _⊥ ≈ 1,965 dos espectros de EPR. Condição de reação: 400 °C, 50 atm, W/F = 0,067 g _{cat} .min.mL ⁻¹ e H ₂ :CO=1	70
Figura 4.20 – Seletividade entre os hidrocarbonetos C ₄ em função da OSC dos óxidos. Seletividade entre os hidrocarbonetos a C ₄ (■), Isobutano (▲) e isobuteno (◆). Condição de reação: 400 °C, 50 atm, W/F = 0,067 g _{cat} .min.mL ⁻¹ e H ₂ :CO=1	71
Figura 4.21 – Seletividade a metano (◆), C ₂ -C ₃ (◇), C ₄ (■), parafinas (●) e olefinas (▲) em função da basicidade dos catalisadores. Condição de reação: 400 °C, 50 atm, W/F = 0,067 g _{cat} .min.mL ⁻¹ e H ₂ :CO=1.....	72
Figura 4.22 – Seletividade entre os hidrocarbonetos C ₄ em função da basicidade dos óxidos. Seletividade entre os hidrocarbonetos a C ₄ (■), Isobutano (▲) e isobuteno (◆). Condição de reação: 400 °C, 50 atm, W/F = 0,067 g _{cat} .min.mL ⁻¹ e H ₂ :CO=1	73

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – Resultados dos testes catalíticos com os óxidos de La_2O_3 e a Dy_2O_3 . (475 °C, 405 atm e $\text{H}_2:\text{CO}=1$) (Adaptado de Kieffer et al., (1983)).	13
Tabela 2.2 – Desempenho dos catalisadores de ZrO_2 preparados a partir de diferentes precursores, na reação de isosíntese (Adaptado de Su et al., (2000a)).	16
Tabela 3.1 – Condições cromatográficas para as análises dos efluentes das reações de isosíntese.	37
Tabela 4.1 – Composição química em percentagem molar dos catalisadores CeO_2 e CeZrO_2 analisadas por FRX (não incluindo carbono e oxigênio).	39
Tabela 4.2 – Propriedades texturais dos óxidos simples de cério e do óxido misto cério-zircônio.	41
Tabela 4.3 – Parâmetros da estrutura cristalina calculada com refinamento pelo método de Rietveld para os óxidos simples de céria e para o óxido misto CeZrO_2 .	44
Tabela 4.4 – Resultados da medida da largura a meia altura FWHM da banda Raman centrada em 463 cm^{-1} e do tamanho de partícula calculado a partir dos dados de espectroscopia Raman e difração de raios-X para os óxidos simples de cério.	48
Tabela 4.5 – Valores referentes a intensidade do sinal $g_{\perp} \approx 1,967$ nos espectros de EPR normalizados em relação a massa do óxido.	51
Tabela 4.6 – Concentração de sítios ácidos de Lewis, Bronsted e total dos óxidos de cério simples e misto.	54
Tabela 4.7 – Medida da basicidade dos óxidos de cério simples e dopado com zircônio.	56
Tabela 4.8 – Resultados das análises de capacidade de armazenamento de oxigênio (OSC) dos óxidos de cério simples e dopado com zircônio.	57
Tabela 4.9 – Resultados dos testes catalíticos dos óxidos de cério simples e misto nas temperaturas de 400, 425 a 450 °C e tempo de residência (W/F) de $0,067\text{ g}_{\text{cat}}\cdot\text{min}\cdot\text{mL}^{-1}$.	59
Tabela 4.10 – Relação entre a atividade catalítica com a área superficial (BET) dos óxidos de cério simples e misto. Condição de reação: 400 °C, 50 atm, $\text{W/F} = 0,067\text{ g}_{\text{cat}}\cdot\text{min}\cdot\text{mL}^{-1}$ e $\text{H}_2:\text{CO}=1$.	65

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

No último século, o mundo passou por um acelerado desenvolvimento tecnológico, o que resultou numa acentuada mudança dos padrões de vida na grande maioria dos países, acarretando uma crescente necessidade por energia, cujo consumo mundial saltou de 300 exajoules (EJ) no ano de 1980 para 500 EJ em 2006. Entretanto, a produção mundial de energia está baseada principalmente em fontes não renováveis com predominância de combustíveis fósseis como petróleo, carvão e gás natural, e uma pequena participação de combustível nuclear (urânio). O restante é complementado por fontes de origem renováveis (biomassa, hidrelétrica, solar, eólica e geotérmica), como mostra na Figura 1.1 (2009; International Energy Outlook - IEO 2009)

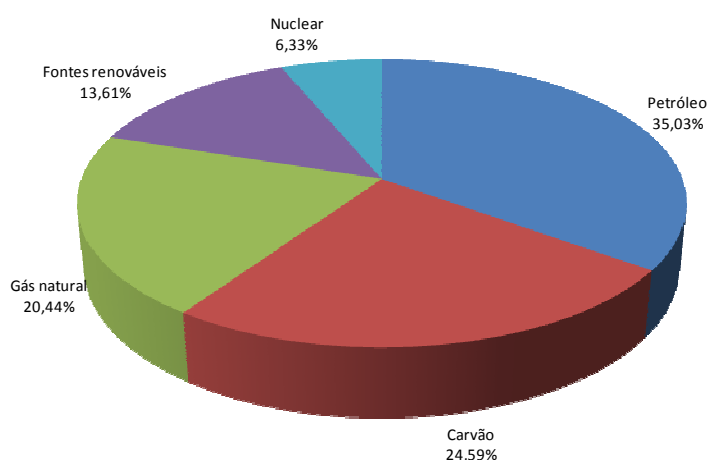


Figura 1.1 – Composição da matriz energética mundial responsável pela fornecimento de energia em 2004 (adaptado de Goldemberg (2009)).

De acordo com especialistas, o consumo global de energia poderá atingir 837 EJ em 2050. Porém, neste contexto, é improvável que toda essa demanda seja suprida por fontes fósseis, devido a perspectiva de uma acentuada redução das reservas de origem fóssil, principalmente das reservas de petróleo dos países não pertencetes a OPEP (Organização dos Países Exportadores de Petróleo). Isto levaria a uma maior dependência das reservas do Oriente Médio, e com isso, o preço destes combustíveis sofreria um aumento gradativo sob forte influência política. Soma-se a isto a complexa questão ambiental devido a degradação de recursos naturais e as mudanças climáticas causadas em função das grandes emissões de carbono e outros poluentes). Por exemplo, a concentração de CO₂ atmosférico teve um aumento de 31% nos últimos 250 anos. Com este desenvolvimento acelerado, as emissões de CO₂ tendem a aumentar significativamente se as fontes emissoras de gases que causam efeito estufa, especialmente combustíveis fósseis, não forem controladas (Barros, 2006; World Energy Assessment - WEA 2009).

Neste contexto, o mundo defronta-se com a necessidade de alterar sua matriz energética buscando um modelo de crescimento sustentado. Atualmente, diversos países se empenham no desenvolvimento de novas tecnologias para produção de energia e na busca por novas fontes alternativas de energia, sobretudo fontes renováveis, que permitam um desenvolvimento sustentável, mitigando problemas de ordem econômica e principalmente ambiental. De fato, o aumento da necessidade por fontes de energia renovável ocorrerá especialmente em função da pressão da sociedade pela redução do uso de combustíveis fósseis, principalmente o petróleo. As fontes de energia renováveis oferecem ao planeta uma forma de energia mais limpa, contribuindo para uma diminuição das emissões de carbono, além de oferecer aos países uma fonte de energia segura e sustentável. Em 2007, mais de 100 bilhões de dólares foram investidos em P&D de fontes renováveis, e a tendência é que este valor continue a aumentar, uma vez que, o desenvolvimento e o aperfeiçoamento de tecnologias pela indústria nesta área vêm crescendo numa taxa de 20 a 60% ao ano (Renewables 2007 Global Status Report; Barros, 2006).

Transformar uma série de matérias-primas em combustíveis e derivados químicos não é segredo para os pesquisadores. O desafio, no entanto, é viabilizar economicamente estes processos. A hipótese de que mudanças tecnológicas possam revolucionar a indústria química decorre das constantes pesquisas desenvolvidas, em todo o mundo, na busca, por exemplo, de novos catalisadores e por melhorias nos processos e desenvolvimento de novas tecnologias.

O gás de síntese apresenta uma enorme potencialidade como um importante intermediário na indústria química para a produção de combustíveis e diversos derivados químicos como está ilustrado na Figura 1.2. Atualmente o gás de síntese é produzido principalmente a partir de combustíveis fósseis, principalmente carvão, gás natural e nafta. Porém, sua produção a partir de fontes renováveis, tais como biomassa, exhibe um promissor potencial. Importantes iniciativas por parte dos centros de pesquisas instalados nas universidades e nas indústrias têm alcançado melhorias e inovações nos processos de produção de gás de síntese a partir de diferentes fontes, como gás natural, carvão e biomassa, e sua utilização como matéria-prima na síntese de combustíveis e derivados químicos utilizando os processos GTL (gas to liquids), GTO (gas to olefins), GTE (gas to etileno), BTL (biomass to liquids), BTO (biomass to olefins) e BTG (biomass to gas) (Lv *et al.*, 2007; Swierczynski *et al.*, 2007; Sousa-Aguiar *et al.*, 2005).

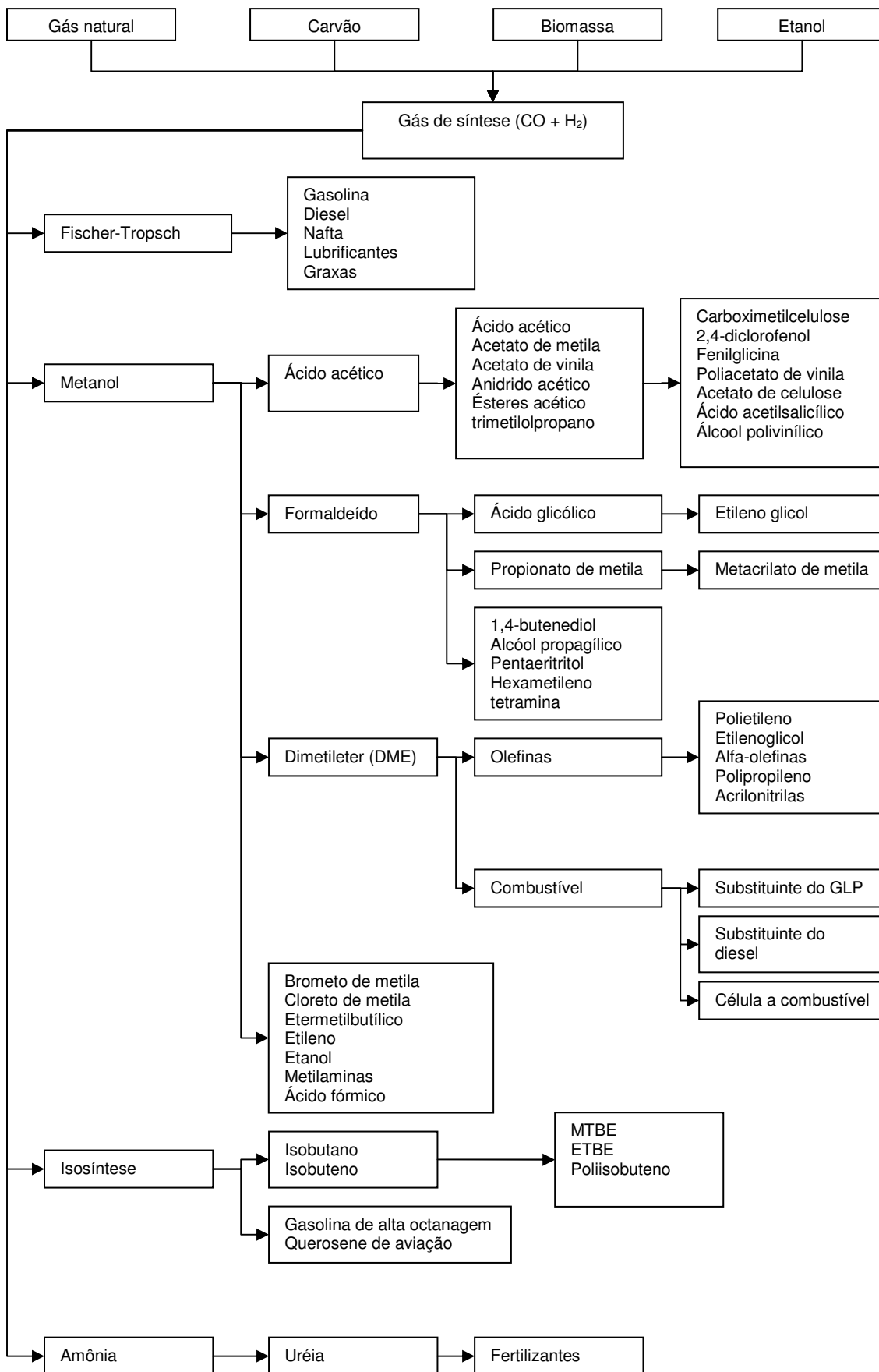


Figura 1.2 – Diversidade dos derivados químicos produzidos utilizando o gás de síntese como matéria-prima para a indústria química.

Hoje em dia, a isomerização de n-parafinas é um importante processo na indústria do petróleo. O método mais convencional de isomerização de n-parafinas é a de hidroisomerização. Porém, este processo apresenta-se como um dos grandes desafios da catálise heterogênea, pois se trata de uma reação cujas limitações cinéticas requerem a utilização de sistemas catalíticos contendo grande densidade de sítios ácidos fortes, além de temperaturas relativamente elevadas (acima de 200°C). A importância desse processo consiste no fato de se obter isobuteno, matéria de maior valor agregado que os butenos lineares (Deldari, 2005; Geng *et al.*, 2004).

Isobutano e isobuteno são importantes compostos precursores na síntese do éter metil-ter-butílico (MTBE), éter etil-ter-butílico (ETBE), bioésteres, polímeros (poli-isobuteno) e isoparafinas, principalmente isoctanos. O isobutano também é utilizado com gás de refrigeração (Guerrero *et al.*, 2007; Karinen e Krause, 2006; Li *et al.*, 2002; Collignon e Poncelet, 2001).

Entretanto, a produção de isobuteno e isobutano é limitada, uma vez que a quantidade de hidrocarbonetos iso-C₄ contida na fração de hidrocarbonetos C₄ produzidos pelo craqueamento catalítico do petróleo é pequena, além de exigir uma grande quantidade de energia. A isomerização do 1-buteno e a desidrogenação do isobutano são processos capazes de produzir hidrocarbonetos iso-C₄. Entretanto, estes dois processos demandam altos custos e são limitados ao suprimento de hidrocarbonetos C₄ lineares (Postula *et al.*, 1994).

Um processo alternativo desenvolvido por Pichler e Ziesecke (1950) é a isosíntese, o qual converte diretamente o gás de síntese (CO e H₂) em hidrocarbonetos iso-C₄. Esta reação utiliza como catalisadores óxidos metálicos, e estes, sob condições apropriadas de altas temperaturas e pressões, são capazes de produzir hidrocarbonetos parafínicos e olefinicos de cadeia ramificada, particularmente isobutano e isobuteno.

Pelo fato das severas condições de pressão (>100 atm) e temperatura (~450°C) utilizadas por Pichler e Ziesecke (1950) para a reação de isosíntese, o processo torna-se muito complexo e economicamente inviável. Porém, estudos mais recentes procuravam melhorar os rendimentos a hidrocarbonetos iso-C₄, particularmente a isobuteno, usando catalisadores de zircônia e céria em substituição a tória (ThO₂), a qual, apesar de apresentar um bom desempenho catalítico para a isosíntese, é levemente radioativa. Também

bons resultados vêm sendo alcançados sob condições de reação mais brandas (pressões <50 atm e temperatura em torno de 400 °C) (Khaodee *et al.*, 2008; Zhu e He, 2008; Maruya *et al.*, 2000).

Os catalisadores mais efetivos para a isosíntese são os óxidos metálicos tetravalentes, principalmente tória e zircônia, mas alguns trabalhos mostraram que a háfnia, a céria, e a samária podem ser catalisadores promissores. No entanto, os óxidos trivalentes (Al_2O_3 , La_2O_3 e a Dy_2O_3) apresentaram baixa atividade para a isosíntese, produzindo principalmente metano e traços de $i\text{-C}_4$. Já óxidos divalentes, como ZnO são seletivos somente a álcoois e metano (Shi *et al.*, 2007; Li *et al.*, 2004; Maruya *et al.*, 1985b; Pichler e Ziesecke, 1950).

Diversos estudos foram realizados a fim de verificar como o monóxido de carbono e o hidrogênio são adsorvidos na superfície do catalisador e como ocorre a hidrogenação do CO e o crescimento da cadeia carbônica. Contudo, não estão bem estabelecidos quais os sítios ativos e que características estes sítios devem possuir para que as etapas de crescimento e ramificação da cadeia carbônica ocorram e como são formados os hidrocarbonetos olefinicos ou parafínicos.

Em resumo, bons resultados vem sendo obtidos utilizando condições de operação mais brandas em relação aos estudos de Pichler e Ziesecke (1950). Contudo, a atividade e a seletividade ainda são problemas a serem resolvidos na isosíntese. Além disto, ainda não está claro como as características cristalinas e texturais do catalisador afetam na reação de isosíntese. Mas, é evidente que as propriedades ácidas e básicas, além das vacâncias de oxigênio são de extrema importância para o bom desempenho dos catalisadores na produção hidrocarbonetos ramificados.

Assim, este trabalho visa estudar o preparo de nanopartículas de óxido de cério para serem usadas como catalisadores na reação de isosíntese. Os testes catalíticos foram focalizados principalmente na produção de hidrocarbonetos ramificados, a partir do gás de síntese, procurando avaliar as condições de reação com melhores rendimentos e seletividade a isobutano e isobuteno. As nanopartículas de óxido de cério foram sintetizadas por distintos métodos de preparo. Foram estudados os efeitos das propriedades texturais, estruturais e superficiais, e como as características ácidas e básicas, cristalográfica e os defeitos estruturais, particularmente as vacâncias de oxigênio, afetam a reação de isosíntese.

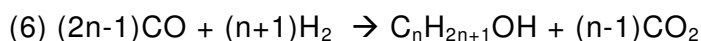
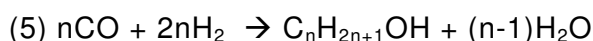
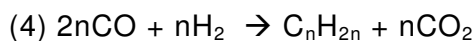
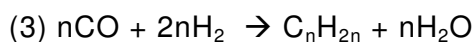
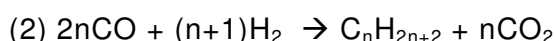
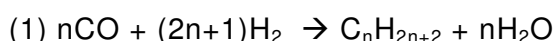
CAPÍTULO 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Mecanismo da Reação de isosíntese

A formação de hidrocarbonetos ramificados por meio da hidrogenação do monóxido de carbono foi primeiramente estudada utilizando catalisadores óxidos, tais como tória (ThO_2), sob condições severas de temperatura (450°C) e pressão ($>100\text{ atm}$), e este processo foi denominado como “isosíntese” (Pichler e Ziesecke, 1950).

De maneira geral, a hidrogenação do monóxido de carbono ocorre de acordo com as seguintes reações (Shah e Perrotta, 1976):



Estas reações representam a formação de parafinas, mono-olefinas e álcoois. As reações mostram, também, a formação de água e dióxido de carbono como subprodutos, os quais variam de acordo com a relação entre as concentrações de monóxido de carbono e de hidrogênio ($\text{CO}:\text{H}_2$).

A conversão seletiva do gás de síntese ($\text{CO}:\text{H}_2$) sobre óxidos metálicos é conhecida por produzir hidrocarbonetos e álcoois como isobutano e isobuteno, isopreno, metanol e isobutanol. Sabe-se que os óxidos metálicos levam a metanol e metano. Porém, metanol é formado somente na presença de água e metano pode ser formado somente a partir do gás de síntese (Apestegua *et al.*, 1997; Maruya *et al.*, 1992; Jackson e Ekerdt, 1986; Pichler e Ziesecke, 1950).

Estudos utilizando conjuntamente dados experimentais (testes catalíticos), química de organometálicos sintéticos e técnicas espectroscópicas observaram que o mecanismo de formação de metano e hidrocarbonetos ramificados apresentava uma grande semelhança com o mecanismo de formação de metanol e álcoois superiores (Tseng *et al.*, 1988; Jackson e Ekerdt, 1986; Mazanec, 1986). Tanto a síntese de álcoois quanto a isosíntese demandam altas pressões, tipicamente 40-300 atm e elevadas temperaturas. De fato, condições de temperaturas inferiores a 375°C propiciam um rendimento

substancial de álcoois ramificados, metanol e DME. Porém, reações sob temperaturas em torno de 400°C promovem uma maior seletividade à formação de metano e hidrocarbonetos ramificados, principalmente isobutano e isobuteno.

Dentro dos estudos direcionados a hidrogenação do monóxido de carbono sobre catalisadores óxidos, as investigações a respeito da adsorção, crescimento de cadeia, ramificação e dessorção das espécies formadas na superfície dos catalisadores atraíram a atenção de diversos autores. (Jackson e Ekerdt, 1990a; Maruya *et al.*, 1988; Tseng *et al.*, 1988; Mazanec, 1986).

A reação de isosíntese se inicia pela ativação dos reagentes por meio da adsorção do hidrogênio e do monóxido de carbono na superfície dos catalisadores óxidos.

A adsorção do CO sobre zircônia em condições de reação (400°C e 1-50 atm) pode acarretar a formação de diversas espécies, entre elas formilas, formiatos, oximetileno, formaldeído e metóxidos, as quais são formadas de acordo com o mecanismo apresentado na Figura 2.1 (Mazanec, 1986; Ekerdt e Jackson, 1985).

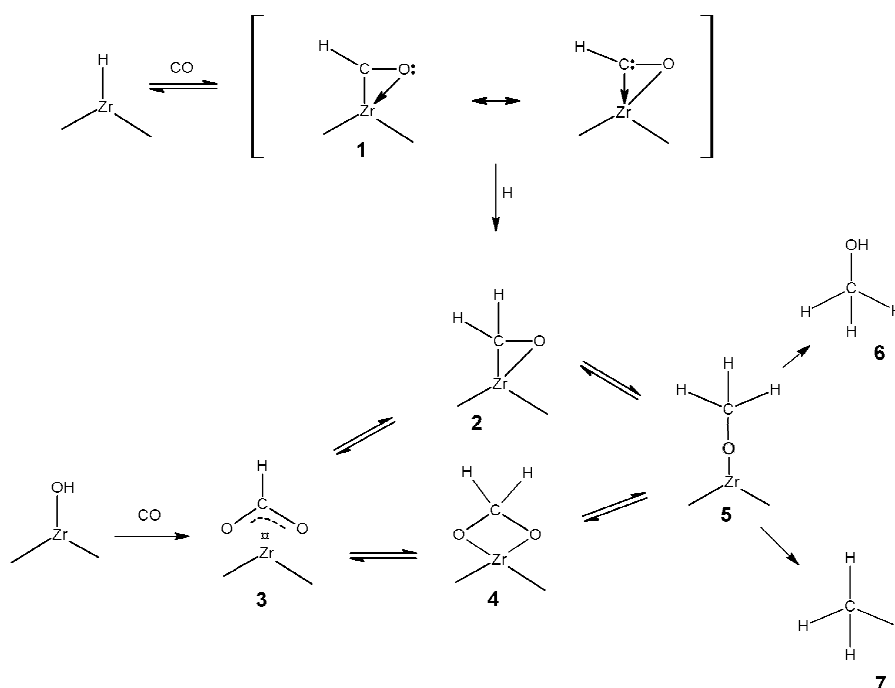


Figura 2.1 – Mecanismo de ativação do CO sobre o óxido . (1) formila, (2) formaldeído, (3) formiato, (4) oximetileno, (5) metóxido, (6) metanol e (7) metano (adaptado de Ekerdt *et al.* (1985) e Mazanec (1986)).

O CO pode adsorver-se em hidretos (Zr-H) inserindo-se entre os átomos Zr e H formando espécies formila (HCO). Estas espécies formilas, são

estabilizadas pela interação do oxigênio do grupo formila (1) com o metal oxifílico (Zr^{4+}). A hidrogenação destas espécies gera as espécies formilas (2).

Já a adsorção do CO sobre hidroxilas ligadas aos átomos de zircônio origina espécies formiato (3), o qual pode ser hidrogenado a formila (2) ou a oximetileno (4).

As espécies formila e oximetileno podem ser hidrogenadas produzindo as espécies metóxidos (5) que posteriormente são convertidas à metano (7) e/ou metanol (6). A seletividade entre metanol e metano está condicionada à taxa de hidrogenação das ligações oxigênio-metal e carbono-oxigênio dos intermediários metóxidos. Quando a interação oxigênio-metal é muito forte, a ligação C-O é mais susceptível à hidrogenação, e com isso metano é formado. Caso contrário, quando interação oxigênio-metal é fraca, o metanol é favorecido.

Baseados nos trabalhos de Vedage *et al.*, (1985) e Mazanec (1986) a respeito do mecanismo de hidrogenação de CO à álcoois ramificados sobre óxidos metálicos, Tseng *et al.*, (1988) propuseram dois mecanismos responsáveis pelo crescimento de cadeia carbônica, que atuam paralelamente durante a reação de isosíntese. A Figura 2.2 ilustra os mecanismos de crescimento de cadeia de inserção de CO e condensação propostos por Tseng *et al.*, (1988).

O crescimento de cadeia ocorre inicialmente por meio da etapa conhecida como inserção de CO. Nesta etapa uma molécula de CO pode ser inserida entre a ligação (C-Zr) da espécie formaldeído (8) formando um grupo acila cíclico (9), que após rearranjos dá origem a um enol (10), o qual pode ser convertido a etano, eteno e etanol ou continuar o crescimento de cadeia por uma nova inserção de CO, e deste modo gerar o enol (11).

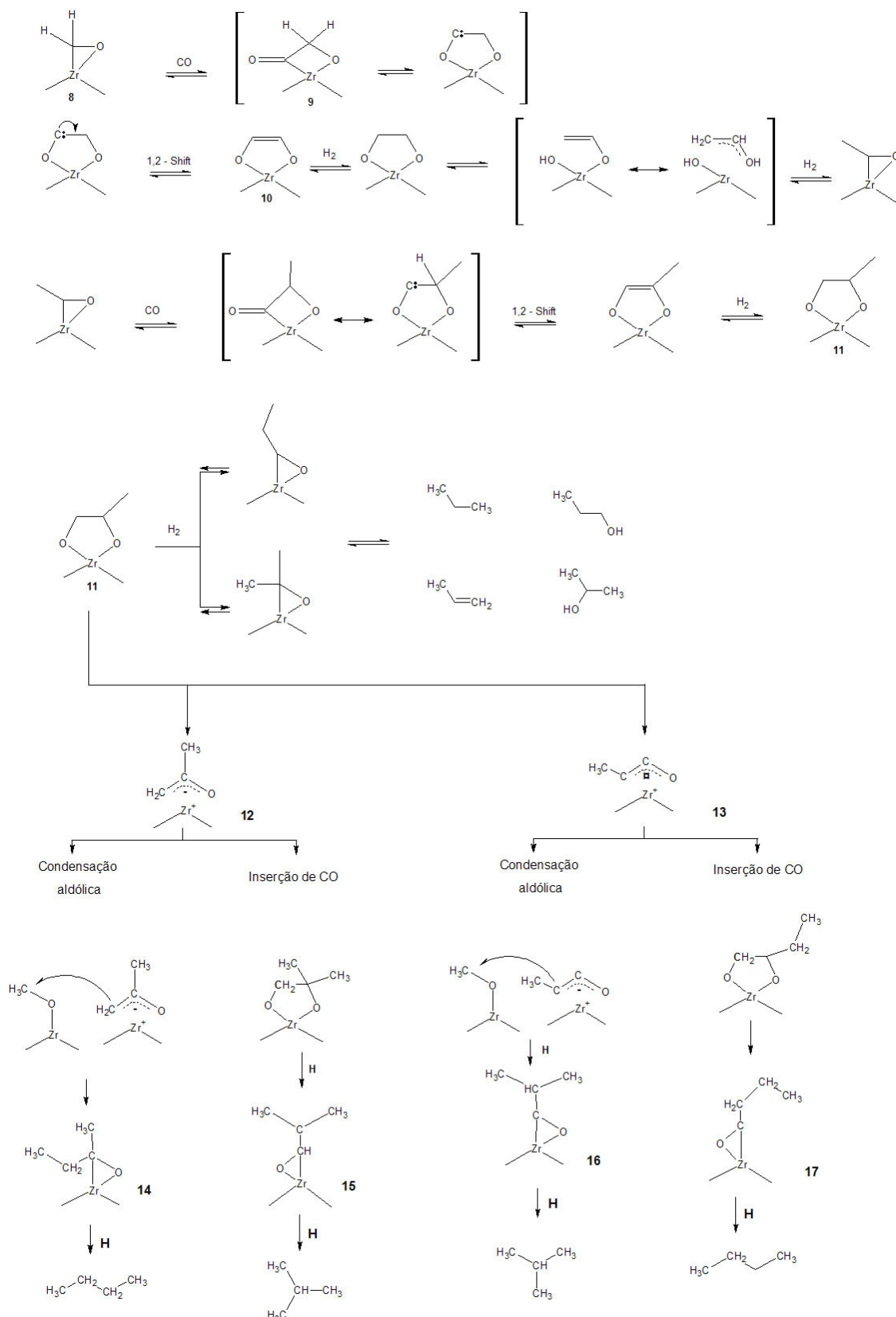


Figura 2.2 – Possíveis etapas do mecanismo proposto por Tseng *et al.*, (1988) para formação de hidrocarbonetos C₄ ramificados e lineares sobre ZrO₂ (adaptado de Tseng *et al.*, (1988)).

Este enol (11) poderá se transformar em álcoois ou hidrocarbonetos contendo três carbonos ou continuar o crescimento da cadeia gerando dois possíveis η^3 -enolatos (12 e 13). Uma nova inserção de CO levará aos intermediários aldeídicos ramificados e lineares (15 e 17), os quais podem ser hidrogenados, e assim originar seus respectivos hidrocarbonetos ramificados e lineares.

O segundo mecanismo de crescimento de cadeia envolve a reação de condensação entre os metóxidos e os η^3 -enolatos. A condensação via reação de β -adição entre os metóxidos e os η^3 -enolatos (12) produz espécies aldeídicas lineares (14), enquanto que a reação entre os metóxidos e os η^3 -enolatos (13) gera cetonas ramificadas (16). Estas espécies podem desorver-se como hidrocarbonetos C_4 lineares ou ramificados ou podem continuar o crescimento de cadeia dando origem a hidrocarbonetos C_5 e C_{5+} .

Tseng *et al.*, (1988), observaram que a reação de condensação é mais significativa com enolatos C_3 que com enolatos C_2 como foi sugerido por Mazanec (1986), e este fato explicou o desvio da distribuição dos produtos da isosíntese a partir de uma típica distribuição de Schulz-Flory observada para síntese Fischer-Tropsch, uma vez que, a distribuição de Schulz-Flory para a isosíntese apresenta uma descontinuidade nos hidrocarbonetos C_4 . Este desvio foi atribuído a uma segunda etapa de crescimento de cadeia (condensação), a qual compete com a etapa de crescimento de cadeia via inserção de CO, pois a condensação contribui para a formação de hidrocarbonetos C_4 , principalmente ramificados (Jackson e Ekerdt, 1990b).

2.2. A Reação de Isosíntese

2.2.1. Reação sobre óxidos simples

Nos estudos de Pichler e Ziesecke (1950), diferentes catalisadores óxidos foram testados quanto à atividade para a isosíntese sob condições de reação sob alta pressão (>100 atm) e alta temperatura (450°C). Neste estudo, o óxido de tório (ThO_2), de zircônio (ZrO_2) e cério (CeO_2) foram os catalisadores mais ativos para a isosíntese, apresentando seletividade acima de 80% para isobutano e isobuteno entre os hidrocarbonetos C_4 .

Kieffer *et al.*, (1983) utilizaram óxidos de lantânio e disprósio puros na hidrogenação do monóxido de carbono sob altas temperaturas e pressão (410-475°C e 405 atm). Os óxidos La_2O_3 e Dy_2O_3 foram efetivos à produção de hidrocarbonetos e compostos oxigenados (metanol e DME) com boa seletividade a hidrocarbonetos C_4 , principalmente hidrocarbonetos iso- C_4 (isobutano e isobuteno). Também houve

formação de uma fração orgânica líquida (C_{5+}) contendo compostos aromáticos substituídos (xilenos, tri-metil e hexa-metil-benzeno, di-metil e isopropil-naftaleno e antraceno). A Tabela 2.1 ilustra os resultados de atividade catalítica.

Tabela 2.1 – Resultados dos testes catalíticos com os óxidos de La_2O_3 e a Dy_2O_3 . (475°C, 405 atm e $H_2:CO=1$) (Adaptado de Kieffer *et al.*, (1983)).

Catalisador	Rendimento (%)			i-C ₄ /ΣC ₄ (%)
	CH	CHO	CO ₂	
La_2O_3	8,3	2,9	12,7	81,1
Dy_2O_3	9,0	4,0	13,4	84,5

Maruya, *et al.*, (1985b), avaliou os óxidos de Y, La, Ce, Th, Zr, Hf, e Nb na hidrogenação do CO sob condições de reação a pressão de 0,66 atm, temperatura de 400°C e razão $H_2/CO=3$. Os autores observaram que os óxidos de Th, Ce, Zr e Hf apresentaram alta seletividade à isobuteno e isopenteno. Os produtos contendo carbono foram hidrocarbonetos, CO_2 e pouquíssimas quantidades de metanol e/ou DME. Com exceção da nióbia, todos os outros catalisadores apresentaram um desvio na distribuição dos hidrocarbonetos em relação à distribuição de Schulz-Flory. Esta irregularidade foi em decorrência da elevada formação de hidrocarbonetos C_4 , principalmente com a zircônia e com a hafnia, como mostra a Figura 2.3.

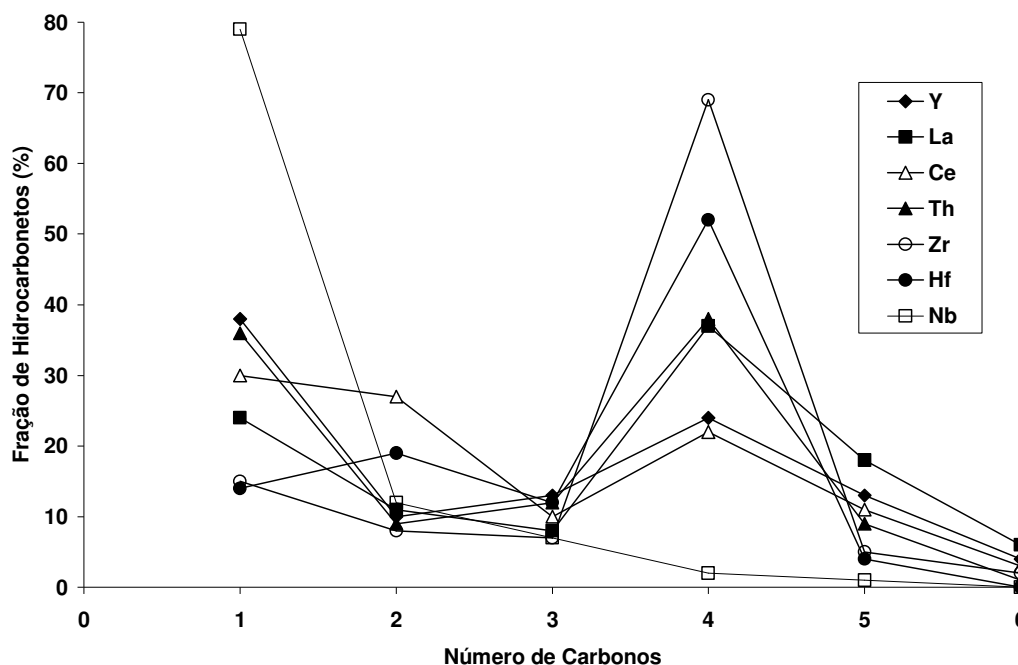


Figura 2.3 – Perfil de distribuição dos hidrocarbonetos formados pela hidrogenação do CO (a 0,66 atm, 400°C e $H_2/CO=3$) sobre os óxidos de Y, La, Ce, Th, Zr, Hf e Nb (Adaptado de Maruya *et al.* (1985a))

Os resultados revelaram que os catalisadores CeO_2 e ThO_2 mostraram-se ativos na produção de hidrocarbonetos e seletivos à isobuteno e isopentano, porém a ZrO_2 e a HfO_2 proporcionaram melhores perfis para a isosíntese, pois foram os catalisadores com maior formação de hidrocarbonetos iso- C_4 entre todos os hidrocarbonetos, principalmente à isobuteno como mostra a Figura 2.4.

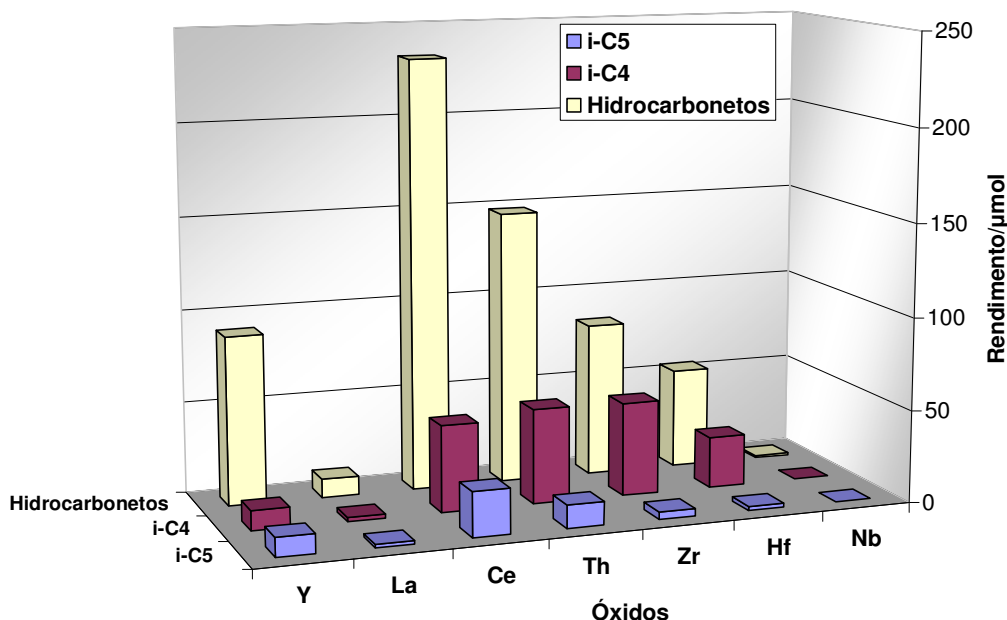


Figura 2.4 – Seletividade a hidrocarbonetos (i- C_4 e i- C_5) olefínicos ramificados em relação ao total de hidrocarbonetos produzidos na reação de hidrogenação do CO (a 0,66 atm, 400 °C e $\text{H}_2/\text{CO}=3$) sobre os óxidos de Y, La, Ce, Th, Zr, Hf e Nb (Adaptado de Maruya *et al.* (1985a))

Shi *et al.*, (2007) estudaram a isosíntese utilizando samária (SmO_2). Neste trabalho os autores avaliaram a relação entre a atividade catalítica (na faixa de temperatura de 400-450 °C e 50 atm) e os parâmetros de síntese dos óxidos de samário utilizando como sais precursores o nitrato de samário ($\text{Sm}(\text{NO}_3)_3$) e o cloreto de samário (SmCl_3). Os catalisadores apresentaram boa seletividade a iso- C_4 (acima de 50% em relação a todos os hidrocarbonetos produzidos). Os autores observaram que os sais precursores e as condições de preparo influenciaram diretamente na morfologia e no tamanho de partícula dos catalisadores, e estas características, principalmente área superficial e volume de poros mostraram influência direta nas propriedades catalíticas dos mesmos. A Figuras 2.5 e 2.6 ilustram as taxas de conversão de CO e a seletividade para iso- C_4 em relação à área superficial e ao volume de poros dos óxidos de samário estudados.

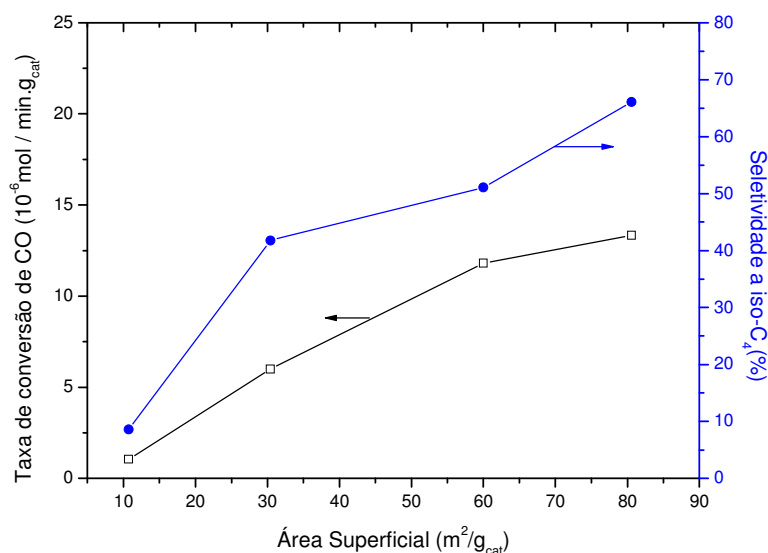


Figura 2.5 – Desempenho catalítico dos óxidos de samário preparados por Shi et al., (2007) em função da área superficial (Adaptado de Shi *et al.*, (2007)).

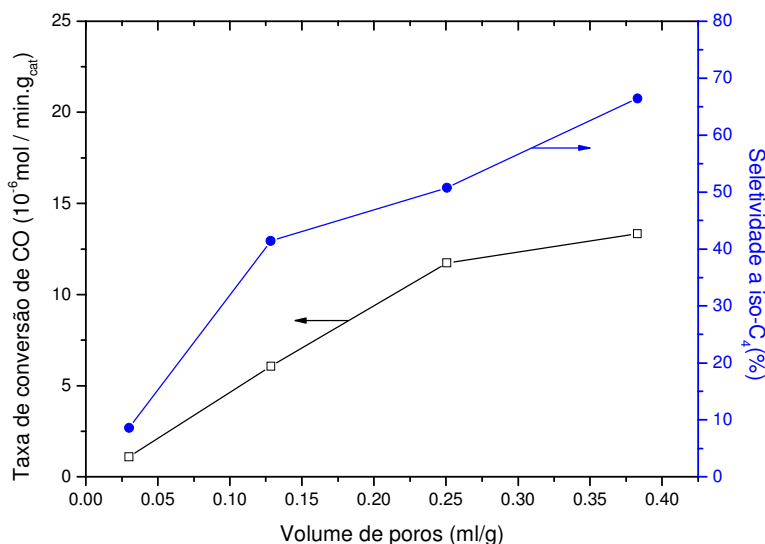


Figura 2.6 – Desempenho catalítico dos óxidos de samário preparados por Shi et al., (2007) em função do volume de poros (Adaptado de Shi *et al.*, (2007)).

Os autores se limitaram a correlacionar a evolução do desempenho catalítico ao aumento da área superficial e do volume de poros dos catalisadores. Entretanto, os precursores e os métodos de preparo devem promover a formação de óxidos com propriedades químicas distintas, as quais afetaram as propriedades catalíticas destes óxidos.

Su *et al.*, (2000a) buscaram esclarecer como as condições de síntese promovem a formação de óxidos de zircônia com diferentes características estruturais e, principalmente, com distintos comportamentos catalíticos para a isosíntese. Os

catalisadores foram preparados pela precipitação a partir de diferentes sais de zircônio em hidróxido de amônia.

O desempenho dos catalisadores foi influenciado pelo pH de precipitação, uma vez que a conversão de CO e a seletividade a isobutano e isobuteno foram diretamente afetadas. O desempenho dos catalisadores na reação de isosíntese preparados com diferentes precursores está apresentado na Tabela 2.2.

Tabela 2.2 – Desempenho dos catalisadores de ZrO_2 preparados a partir de diferentes precursores, na reação de isosíntese (Adaptado de Su *et al.*, (2000a)).

Catalisador ^b	Conversão (%)	Seletividade (C mol%)			Distribuição de hidrocarbonetos (C mol%)				
		CO ₂	CH	C1	C ₂ +C ₃	C4	i-C ₄ H ₁₀	i-C ₄ H ₈	i-C ₄ /C ₄
ZrO ₂ - Cl	17,7	50,4	42,9	31,5	43,5	25,0	2,7	9,7	49,6
ZrO ₂ - OCl	21,7	56,6	43,4	35,2	43,7	21,1	0	12,3	58,3
ZrO ₂ - N	15,4	57,0	23,4	25,5	30,9	43,6	4,3	39,3	100
ZrO ₂ - S	9,5	58,4	41,6	31,8	51,1	17,2	17,2	0	100

(a) *a* - Condição de reação: 400 °C, 50 atm e 800 h⁻¹

(b) *b* - ZrO₂ - Cl, ZrO₂ - OCl, ZrO₂ - N e ZrO₂ - S foram preparados a partir do ZrCl₄, ZrOCl₂, Zr(NO₃)₄ e Zr(SO₄)₂ respectivamente.

(c) *c* - 500 h⁻¹.

Como pode-se observar na Tabela 2.2, os catalisadores ZrO₂-N e ZrO₂-S favoreceram uma alta seletividade a isobuteno e isobutano, respectivamente. Os autores atribuíram à baixa atividade a isosíntese dos óxidos ZrO₂-Cl e ZrO₂-OCl a presença de íons cloreto residual, os quais atuam como veneno. Entretanto esta afirmação está em desacordo com os resultados apresentados neste mesmo trabalho, pois alguns catalisadores sintetizados usando ZrO(Cl)₂ como sal precursor obtiveram seletividades tão boas quanto os catalisadores preparados a partir dos sais Zr(NO₃)₄ e Zr(SO₄)₂.

As propriedades cristalinas e catalíticas dos óxidos de zircônio foram afetadas diretamente pela temperatura de calcinação. A fase monoclinica foi predominante, principalmente nas temperaturas acima de 500°C. O efeito da temperatura de calcinação nas propriedades catalíticas da zircônia ZrO₂-N está ilustrado na Figura 2.7.

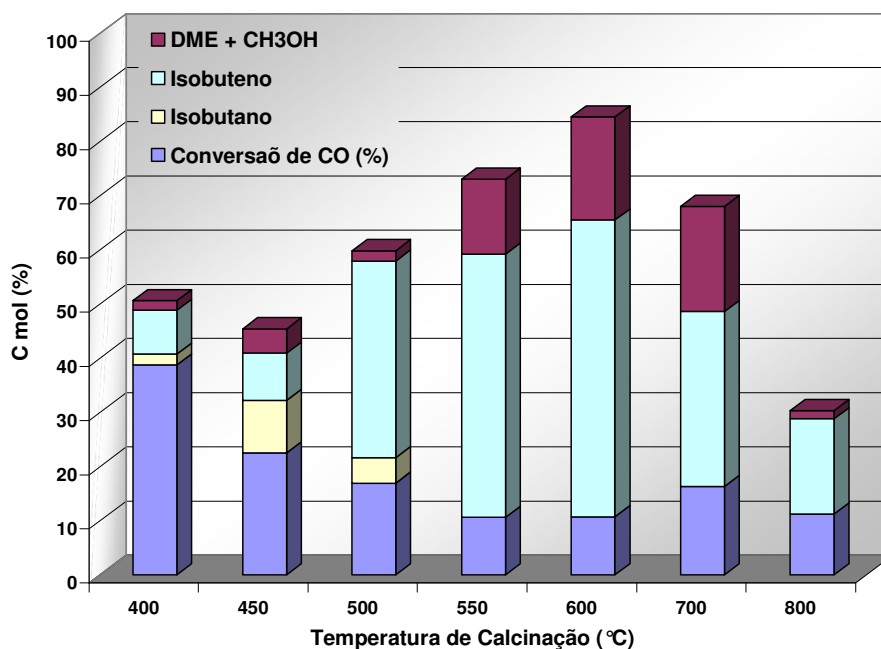


Figura 2.7 – Dependência do desempenho catalítico da ZrO_2-N em função da temperatura de calcinação (Adaptado de Su *et al.*, (2000a)).

Os autores verificaram que a temperatura de calcinação modificou bastante as características de atividade e seletividade a isobutano e isobuteno. Os catalisadores calcinados a baixas temperaturas apresentaram alta conversão e baixa seletividade a iso- C_4 . Estas características foram atribuídas a maior área superficial destes catalisadores. Também notou-se uma relação da produção de compostos oxigenados (DME e metanol) com o favorecimento da produção de iso- C_4 , que, de acordo com os autores, são compostos intermediários na isosíntese.

O desempenho na reação de isosíntese entre um óxido de zircônio preparado pelo método sol-gel e uma zircônia comercial foram avaliados. Os principais produtos formados foram hidrocarbonetos (parafínicos e olefínicos) e dióxido de carbono, além de traços de metanol, isobutanol, DME e água. A Figura 2.8, ilustra o comportamento catalítico para isosíntese dos óxidos de zircônia preparados pelo método sol-gel e comercial em função da velocidade espacial.

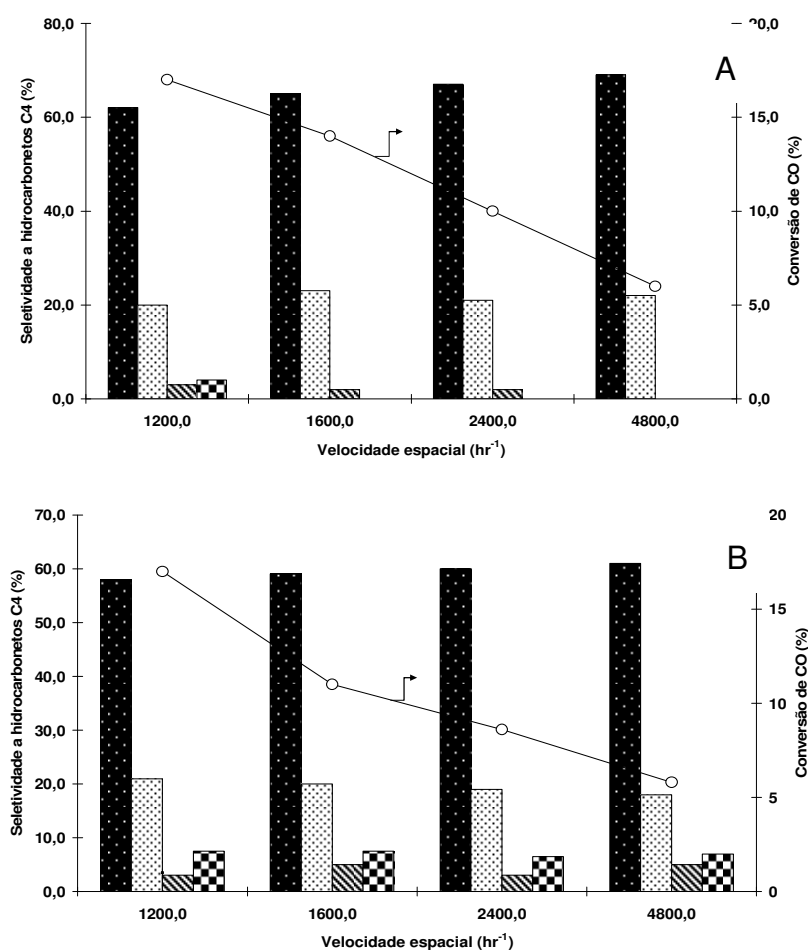


Figura 2.8 – Distribuição dos hidrocarbonetos C₄ e conversão de CO em função da velocidade espacial para os óxidos de zircônia preparado via sol-gel (A) e comercial (B). Reação a 450 °, 70 atm, e H₂:CO= 1. ■ isobuteno, ▨ isobutano, ▩ (n-butano + 1-buteno) e ▩ (cis e trans-buteno) (Adaptado de Feng *et al.*, (1994)).

Segundo os autores, a quantidade produzida de isobutano e isobuteno foi mais elevada do que a dos outros hidrocarbonetos C₄, especialmente para o ZrO₂ (sol-gel) foi atribuído a sua maior basicidade, pois os resultados de TPD de CO₂ revelaram que o método de preparo sol-gel modificou contribuiu para o aumento da quantidade de sítios básicos de força moderada-forte, já que os sítios básicos atuam no mecanismo de crescimento de cadeia na etapa de inserção de CO no η³-enolato (Figura 2.9) (Jackson e Ekerdt, 1990a).

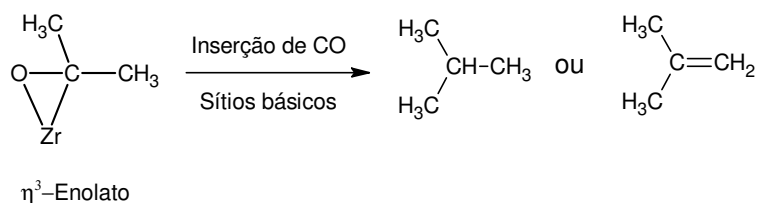


Figura 2.9 – Etapa de inserção de CO no η³-enolato como proposto por Jackson e Ekerdt (1990) (Adaptado de Jackson e Ekerdt (1990)).

O estudo de Maruya *et al.*, (2000) encontrou uma relação entre a estrutura cristalina e a seletividade a isobuteno. Os resultados indicaram que os óxidos de zircônio com maior concentração da fase monoclinica apresentaram maior seletividade a isobuteno. De acordo com os autores, o melhor desempenho dos óxidos com maior teor da fase monoclinica foi atribuído ao elevado grau de insaturações coordenadas (vacâncias de oxigênio) na superfície em relação óxidos de fase tetragonal. Estas vacâncias apresentam forte basicidade devido o par de elétrons não coordenado, o qual está disponível para a reação de condensação aldólica, responsável pela etapa de ramificação.

Su *et al.*, (2000b) observaram que o balanço entre os sítios ácidos e básicos na superfície dos catalisadores de zircônia foi necessário para a formação de isobuteno. Eles propuseram que os sítios ácidos dos catalisadores foram importantes para a ativação das moléculas reagentes, enquanto, os sítios básicos foram responsáveis pela propagação da cadeia e formação do isobutano.

Khaodee *et al.*, (2007) estudaram a hidrogenação de CO sobre nano catalisadores de zircônia e céria. Os resultados mostraram que não só as propriedades ácido-base, mas também o tamanho de cristalito e a fase cristalina da zircônia influenciaram o desempenho catalítico. Os autores verificaram que os óxidos de cério e zircônio nanoestruturados apresentaram maior atividade e alta seletividade a isobuteno. Os óxidos em nanoescala foram mais ativos e seletivos a isobuteno do que os óxidos em escala micrométrica (comerciais). Entretanto, os nano catalisadores de zircônio foram mais seletivos a isobuteno que os óxidos de cério. Além disso, as propriedades ácido-base foram dependentes do arranjo cristalino da zircônia, mas independente para o cério.

2.2.2. Reação sobre óxidos dopados

Com o intuito de modificar as propriedades ácidas e básicas e as propriedades redox, diversos autores doparam os catalisadores com diferentes óxidos ou cátions, de forma a verificar como estas modificações influenciaram no desempenho destes catalisadores na reação de isosíntese.

Maruya *et al.*, (1988), estudou o efeito da adição de óxidos (Na, Ca, Sc, Y, Ce, Nd, Al, Si e Nb) na reação de isosíntese. A inclusão de óxidos altamente eletronegativos ($\text{Nb}_2\text{O}_5 < \text{Al}_2\text{O}_3 < \text{SiO}_2$) resultou na redução da seletividade a hidrocarbonetos C_4 e no aumento da seletividade a metano. Já a adição de elementos de baixa eletronegatividade ($\text{Na} < \text{Ca} < \text{Ce} < \text{Nd} < \text{Sm} < \text{Y} < \text{Nd}$) retardou a produção

de metano, favorecendo o aumento da seletividade à hidrocarbonetos C_4 , principalmente isobuteno.

A adição dos dopantes provocou modificações na atividade e seletividade da zircônia. A Figura 2.10 expõe o efeito da eletronegatividade dos metais dopantes na seletividade a metano e hidrocarbonetos C_4 .

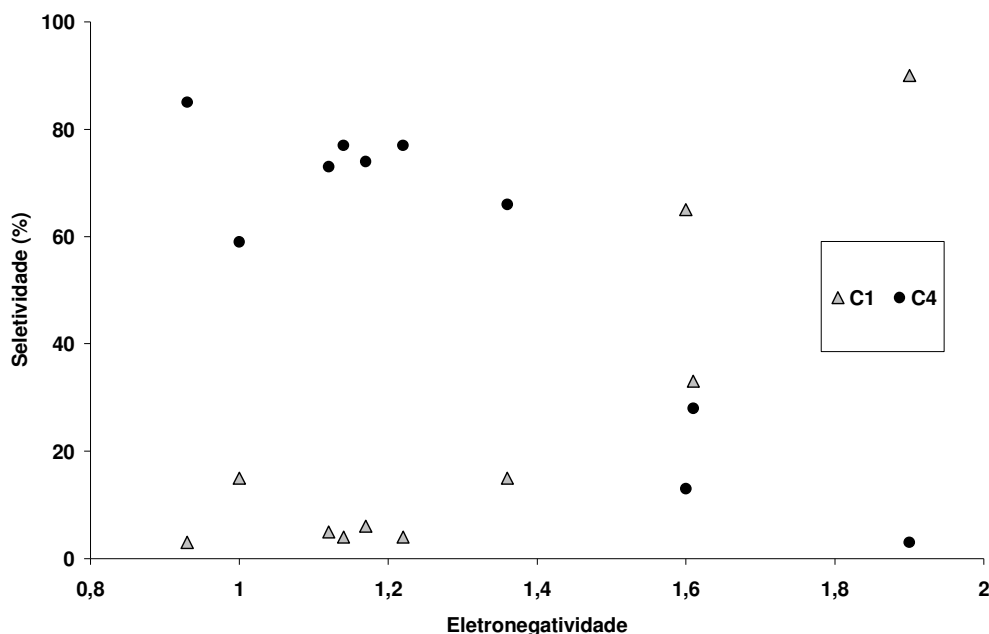


Figura 2.10 – Efeito da eletronegatividade do metal dopante na seletividade a metano (Δ) e hidrocarbonetos C_4 (●). Eletronegatividade: (Na < Ca < Ce < Nd < Sm < Y < Nd < Nb₂O₅ < Al₂O₃ < SiO₂) (Adaptado de Maruya *et al.*, (1988)).

Jackson e Ekerdt (1990b) estudaram a influencia na reação de isosíntese das características ácido-base e redox de catalisadores a base da zircônia. Neste estudo a zircônia foi acidificada com H₂SO₄ ou dopada com os óxidos de ítria, cálcio, scândio e samário. A modificação das características da zircônia afetou a acidez e a basicidade da superfície, e promoveu a criação de vacâncias de oxigênio. De acordo com os autores, o balanço entre a força e a quantidade destes sítios governa a seletividade a hidrocarbonetos iso-C₄, pois os sítios ácidos e os básicos promovem as reações de condensação e inserção de CO, favorecendo a formação de hidrocarbonetos C₄.

Feng *et al.*, (1994) modificaram a acidez e a basicidade da zircônia pela incorporação de metais alcalinos e alcalinos terrosos para avaliar o efeitos na reação de isosíntese. A Figura 2.11 apresenta o perfil de distribuição dos hidrocarbonetos C₄ para as reações utilizando os catalisadores dopados com metais alcalinos e alcalinos terrosos.

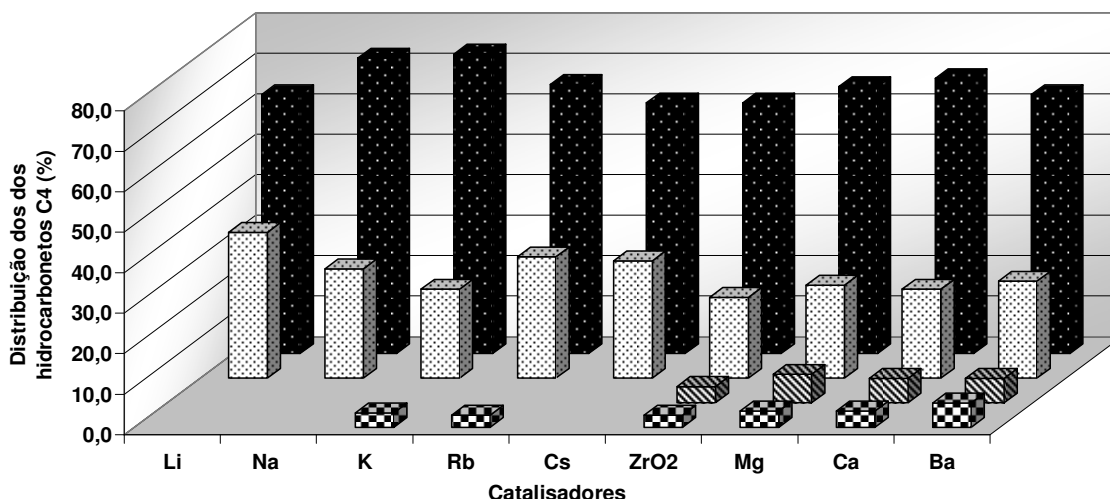


Figura 2.11 – Comparação da distribuição dos hidrocarbonetos C4 para os catalisadores de zircônia dopados com metais do grupo 1 e 2 da tabela periódica. Reação a 450°, 70 atm, GHSV= 1200 h⁻¹, H₂:CO= 1. ■ isobuteno, ▨ isobutano, ▩ (n-butano + 1-buteno) e ▤ (cis e trans-buteno) (Adaptado de Feng *et al.*, (1994)).

A incorporação dos metais alcalinos e alcalinos terrosos à zircônia melhorou a seletividade para isobutano e isobuteno, principalmente para os catalisadores contendo Li, Na e Cs. Entretanto, estes produziram uma menor quantidade hidrocarbonetos C₄. Por outro lado, a adição dos metais Mg, Ca e Ba colaborou com a diminuição da formação de metano e aumento da produção de hidrocarbonetos C₄ como um todo.

Postula *et al.* (1994) observaram que a adição de sódio, tório e cério aumentou a atividade da zircônia na reação de isosíntese, enquanto que a presença de manganês desativou o catalisador. Entretanto, nenhum dos aditivos aumentou a formação dos produtos C₄. A acidificação da zircônia reduziu a formação de produtos oxigenados, mas também aumentou a formação do metano.

Hara *et al.*, (1997) observaram uma significativa melhora na hidrogenação de monóxido de carbono a isobuteno quando o ZrO₂ foi dopado com cério. Os resultados indicaram que o íon Cs contribuiu com a criação de sítios específicos ou com o aumento dos sítios específicos para produção de isobuteno no Cs/ZrO₂.

Li *et al.*, (2002) estudaram a síntese de isobutano e isobuteno a partir da hidrogenação do CO sobre catalisadores a base de dióxidos de zircônio promovidos com sais de cálcio, KOH e Al₂O₃ preparados por mistura mecânica. A avaliação catalítica foi realizada em um reator de leito fixo a 5 MPa, 673 K e 650 h⁻¹,

(CO/H₂ = 1). Os experimentos de TPD de amônia e CO₂ indicaram que tanto o número de sítios ácidos e básicos quanto a força ácida e básica dos catalisadores variaram com a incorporação dos promotores na zircônia. Isto é, os promotores afetaram as propriedades ácido-base dos catalisadores de zircônia e, conseqüentemente a atividade e seletividade da isosíntese. A Al₂O₃ e o KOH foram bastante efetivos, pois aumentaram notavelmente a seletividade a hidrocarbonetos i-C₄. Os resultados dos testes indicaram que a atividade e a seletividade dos catalisadores a base de zircônia se mostraram dependentes de suas propriedades ácido-básicas como ilustra as Figuras 2.12, 2.13 e 2.14.

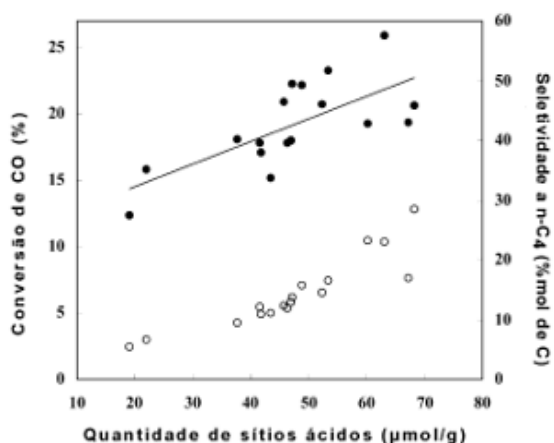


Figura 2.12 – Relação entre conversão e a seletividade a hidrocarbonetos n-C₄ e a quantidade de sítios ácidos. (●) conversão de CO e (○) seletividade a hidrocarbonetos n-C₄ (Adaptado de Li *et al.*, (2002)).

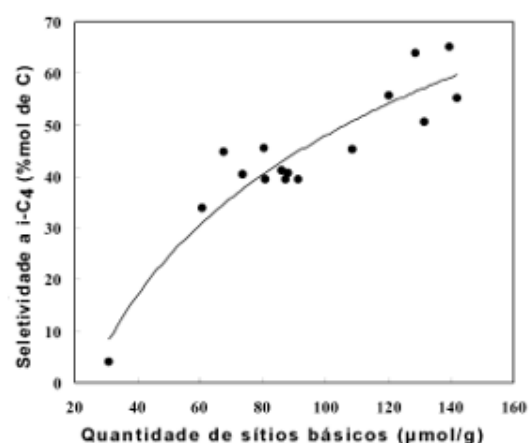


Figura 2.13 – Relação entre a seletividade a hidrocarbonetos i-C₄ e a quantidade de sítios básicos (Adaptado de Li *et al.*, (2002)).

O aumento da quantidade de sítios ácidos na zircônia melhorou a atividade e a formação de hidrocarbonetos lineares n-C₄. Porém, a elevação da quantidade de sítios básicos influenciou no aumento da formação de hidrocarbonetos i-C₄. Os autores evidenciaram que uma apropriada quantidade de sítios ácidos e básicos moderadamente fortes e a relação entre estes sítios favoreceu diretamente a seletividade para isobutano e isobuteno a partir da hidrogenação do monóxido de carbono.

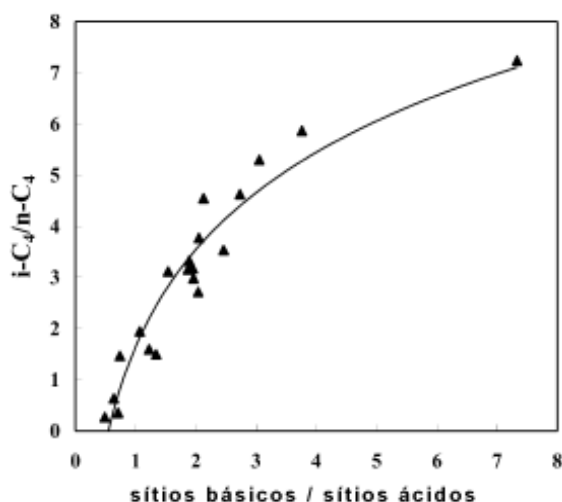


Figura 2.14 – Dependência da proporção $i\text{-C}_4/\text{n-C}_4$ em função da relação entre os sítios básicos e ácidos (Adaptado de Li *et al.*, (2002)).

Os efeitos nas propriedades redox e ácido-base pela incorporação de um segundo metal na rede da zircônia foram estudados por Li *et al.*, (2004). Os catalisadores a base de zircônia foram dopados com Ce e Y usando o método de coprecipitação. As propriedades morfológicas e cristalinas (área superficial, volume de poros, diâmetro médio de poros, fase cristalina e tamanho dos cristais) não tiveram efeito apreciável no desempenho dos catalisadores. Uma alta atividade e seletividade a hidrocarbonetos C_4 em relação aos hidrocarbonetos totais foi obtida pelos catalisadores dopados com Ce e Y, os quais apresentaram alto consumo de H_2 nos experimentos de TPR (Figura 2.15). As modificações nas propriedades redox dos catalisadores foi atribuída ao aumento da difusão do oxigênio na rede cristalina. Esta mobilidade foi causada pela criação de vacâncias de oxigênio em razão da incorporação dos íons Ce^{4+} ou Y^{3+} na rede da zircônia. Esta maior mobilidade do oxigênio e as propriedades ácido-base foram identificadas como responsáveis pela reação de condensação, a qual propicia a produção de hidrocarbonetos C_4 .

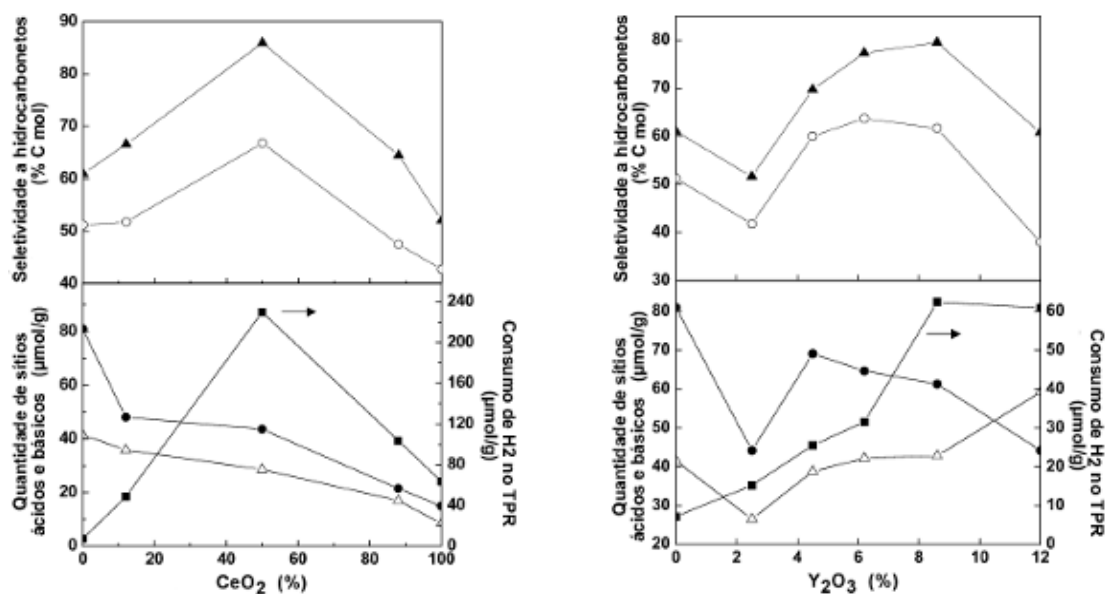


Figura 2.15 – Dependência da seletividade a hidrocarbonetos C₄, da quantidade de sítios ácidos e básicos e do consumo de H₂ em função do conteúdo de céria (A) e ítria (B). (○)- seletividade a hidrocarbonetos i-C₄, (▲)- seletividade a hidrocarbonetos C₄, (Δ) - quantidade de sítios ácidos, (●) - quantidade de sítios básicos e (■) – consumo de H₂ (Adaptado de Li *et al.*, (2004))

Zhu, et al., (2008) avaliaram o desempenho catalítico para a isossíntese dos óxidos mistos CeO₂:TiO₂ (Ce: Ti = 2-9) preparados pelo método sol-gel. Os resultados mostraram que a dopagem da céria com baixos teores de titânio (Ce:Ti = 9:1, 8,5:1,5 e 8:2) proporcionou o aumento da atividade e da seletividade tanto para a formação de hidrocarbonetos C₄, especialmente iso-C₄ (em torno de 53% entre os C₄).

Recentemente, Khaodee *et al.*, (2009) prepararam óxidos de zircônio dopados com diferentes teores de cério pelo método co-precipitação e por mistura física, e estes foram avaliados na reação de isossíntese. Os testes de desempenho catalítico mostraram que os catalisadores preparados por mistura apresentaram maior atividade catalítica do que aqueles preparados pelo método de co-precipitação. Também ficou evidente que os catalisadores dopados foram mais ativos que os óxidos de cério e de zircônio puros, com exceção do óxido com maior teor de cério (69%) preparado por co-precipitação e do com menor teor de cério (12%) preparado por mistura física.

2.3. O óxido de Cério

O óxido de cério (CeO₂, também chamado de céria) exibe uma estrutura cúbica de face centrada do tipo fluorita (grupo espacial *Fm3m*), na qual os cátions Ce⁴⁺ estão ligados a oito ânions (O²⁻) em um arranjo tetraédrico. Na Figura 2.16 são

mostrados a célula unitária do CeO_2 e o arranjo dos átomos de Ce^{4+} e O^{2-} nos planos cristalográficos (111), (101) e (100) (Wang e Feng, 2003).

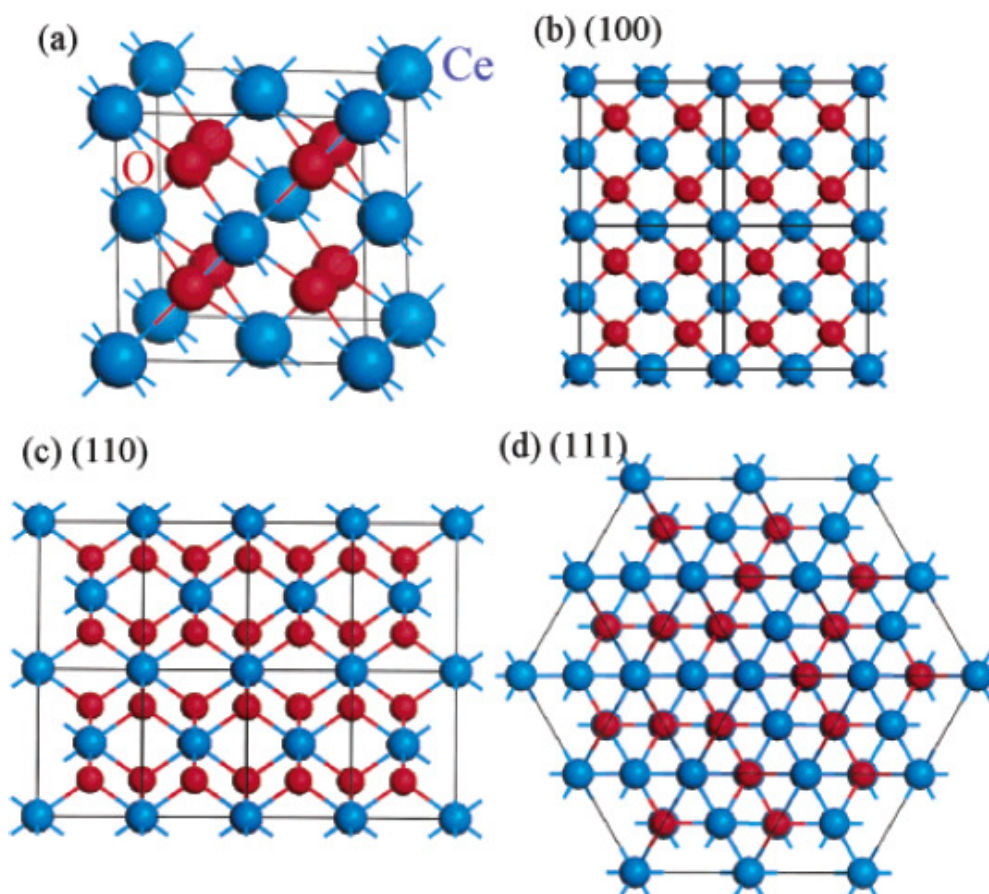


Figura 2.16 – Estrutura da célula unitária do CeO_2 (a) e os planos cristalográficos (b) (100), (c) (110) e (d) (111) (Adaptado de Wang e Feng (2003)).

O óxido de cério vem se demonstrando como um importante material utilizado na formulação de catalisadores para diversos processos, tais como tratamento de gases de exaustão de veículos automotores, hidrogenação de compostos orgânicos e monóxido de carbono, reação de deslocamento d'água, células a combustíveis, produção e purificação de hidrogênio (Campo *et al.*, 2009; De Lima *et al.*, 2009; Khaodee *et al.*, 2009; Kim *et al.*, 2009; Kunkes *et al.*, 2009; Panagiotopoulou *et al.*, 2009; Silveira *et al.*, 2008; Zonetti *et al.*, 2008).

O alto desempenho catalítico da céria é atribuído ao comportamento redox ($\text{Ce}^{4+} \leftrightarrow \text{Ce}^{3+}$), o qual promove a criação de vacâncias de oxigênio em sua rede cristalina, as quais são responsáveis pela alta mobilidade dos átomos de oxigênio. Essas características tornam adequado o uso da céria em processos em que haja uma flutuação entre as condições oxidantes e redutoras, devido a sua capacidade de armazenar ou liberar oxigênio em sua rede (OSC) (Reddy e Khan, 2005). A Figura

2.17 ilustra a camada superficial do óxido de cério exibindo o par redox ($\text{Ce}^{4+} / \text{Ce}^{3+}$) associados a vacâncias de oxigênio.

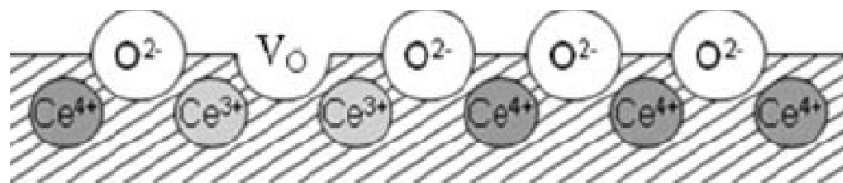


Figura 2.17 - Ilustração da camada superficial do óxido cério (Adaptado de Reddy e Khan (2005))

A incorporação de cátions dopantes como Zr^{4+} , Ti^{4+} , $\text{Pr}^{3/4+}$, $\text{Tb}^{3/4+}$ na rede cristalina da céria afeta fortemente suas propriedades estruturais e energéticas. A substituição de cátions Ce^{4+} por dopantes favorece a redução do estado de oxidação do cátion Ce^{4+} para Ce^{3+} para manter a neutralidade da rede e/ou reduzir a tensão entre as ligações (gerada pela diferença do tamanho do cátion dopante), e conseqüentemente, cria mais vacâncias de oxigênio (Mamontov *et al.*, 2000; Trovarelli, 1999).

Em geral, a redução do tamanho de partícula resulta no aumento da área superficial, e deste modo, expondo um número maior de sítios ativos. Partículas nanométricas apresentam uma alta densidade de defeitos situados principalmente nos contornos dos grãos, que contribuem com a exposição de um grande número de sítios ativos para reações gás-sólido (Reddy e Khan, 2005).

Segundo Su *et al.*, (2007), os óxidos de cério nanoestruturados tem atraído muito a atenção devido à melhora da reatividade redox e ao transporte de oxigênio, além de aumentar a dispersão dos metais nobres ou óxidos em sua superfície.

A reatividade da céria está diretamente associada ao plano cristalográfico exposto na superfície da partícula. Estudos teóricos têm demonstrado que a energia de formação das vacâncias de oxigênio nas diferentes superfícies expostas da céria segue a ordem $(110) < (100) < (111)$. Isto significa que as vacâncias de oxigênio, são formadas mais facilmente quando o plano (110) da céria está exposto (Sayle *et al.*, 2005).

A preparação de óxidos de cério nanoestruturados vem sendo estudada utilizando diferentes metodologias, podendo-se citar a técnica precipitação, sol-gel, microemulsão, hidrólise da uréia, complexação de cátions por citrato, entre outras. No entanto, metodologias utilizando tratamentos hidrotérmicos mostram-se altamente eficientes no preparo de óxidos com tamanho de partículas e formas controladas.

Mai *et al.*, (2005), sintetizaram óxidos de cério com estruturas de nanopoliedros, nanocubos e nanobastões pela hidrólise de sais de cério (III), seguido de tratamentos hidrotérmicos. Os autores observaram que os nanocubos e os nanobastões apresentaram alta capacidade de armazenamento de oxigênio, tanto na superfície quanto no “bulk”, mas nos nanopoliedros esta capacidade foi restrita à superfície. Os nano óxidos também exibiram distintos planos cristalográficos preferenciais, nanopoliedros ((111) e (100)), nanocubos ((100)) e nanobastões ((110) e (100)), que lhes conferiu diferentes reatividades.

Zhou *et al.*, (2005) sintetizaram nanobastões, por um método hidrotérmico, e estes mostraram uma alta atividade na reação de oxidação do CO, devido a alta reatividade dos planos cristalinos expostos ((110) e (100)).

Zhong *et al.*, (2007) desenvolveram um processo hidrotérmico usando etileno glicol para produção de micro esferas na forma de flor, formadas por nanopartículas de óxido de cério tridimensionais ordenados (F). Este material apresentou alta atividade catalítica na oxidação devido a melhor dispersão das partículas do óxido.

Zhou *et al.*, (2007) produziram nanotubos de CeO_2 a partir da oxidação de nanobastões com H_2O_2 assistida por ultra-som. Os nanotubos mostraram um alto grau de redução devido à maior atividade conferida pela exposição do plano (100).

Recentemente, Sun *et al.*, (2007; 2006), prepararam microesferas de céria monodispersas na forma de uma flor “flowerlike” pelo tratamento hidrotérmico de um polímero formado pela reação de “graft copolymerization” entre acrilamida, D-glucose e íons Ce^{3+} . Este método possibilitou a formação de microestruturas tridimensionais (F) constituídas por nanopartículas ordenadamente organizadas. O óxido de cério apresentou alta concentração de vacâncias de oxigênio, que lhe conferiu uma melhor estabilização das partículas metálicas (Au, Ru e Cu) suportadas, e conseqüentemente, melhor atividade catalítica para as reações de oxidação do CO, reforma a vapor do etanol e de oxidação direta do iso-octano em células a combustível de óxidos sólidos (SOFCs).

CAPÍTULO 3

METODOLOGIA EXPERIMENTAL

3.1. Síntese dos catalisadores

3.1.1. Preparo do óxido de CeO_2 por precipitação

Primeiramente foi preparada uma solução de 0,20 mol/L de nitrato de cério ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 99,0%, Vetec). Em seguida o hidróxido de cério foi precipitado pela lenta adição, a temperatura ambiente, da solução do sal em um béquer de polipropileno contendo 0,2 L de uma solução 1,0 mol/L de hidróxido de amônio (NH_4OH 99,0%, Vetec). Durante a precipitação, o sistema permaneceu sob vigorosa agitação e foi mantido nesta condição por uma hora após a completa adição da solução do sal. O precipitado foi filtrado a vácuo e lavado com água deionizada em um funil de Buchner até o pH atingir valor 7. Posteriormente, o hidróxido de cério foi seco a 110°C por 12 horas em uma estufa e, então, calcinado sob fluxo de ar a 500°C durante 10 horas. O óxido de cério sintetizado foi denominado como CeO_2 (P).

3.1.2. Preparo do óxidos misto CeZrO_2 por co-precipitação

Na síntese do óxido misto CeZrO_2 , uma solução de nitrato de cério amoniacal ($(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ 99,99%, Sigma-Aldrich) e outra de nitrato de zircônio ($\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 99,9%, Aldrich), em uma proporção molar 3:1 entre os metais Ce:Zr, foram preparadas a partir da diluição e dissolução de seus sais em água destilada. A precipitação dos hidróxidos foi realizada por meio a adição simultânea das soluções precursoras em 0,2 L de uma solução 1,0 mol/L de hidróxido de amônio contida em um béquer de polipropileno, à temperatura ambiente, e sob vigorosa agitação. Após a adição das soluções, o sistema permaneceu sob agitação por uma hora. Posteriormente, o precipitado foi filtrado em um funil de Buchner sob vácuo e lavado com água deionizada até o pH igual 7. O hidróxido foi seco em estufa por 12 horas a 110°C, em seguida calcinado a 500°C em ar por 10 horas. O óxido obtido foi rotulado de CeZrO_2 .

A Figura 3.1 apresenta o esquema obtenção do óxido simples por precipitação e do óxido misto por co-precipitação.

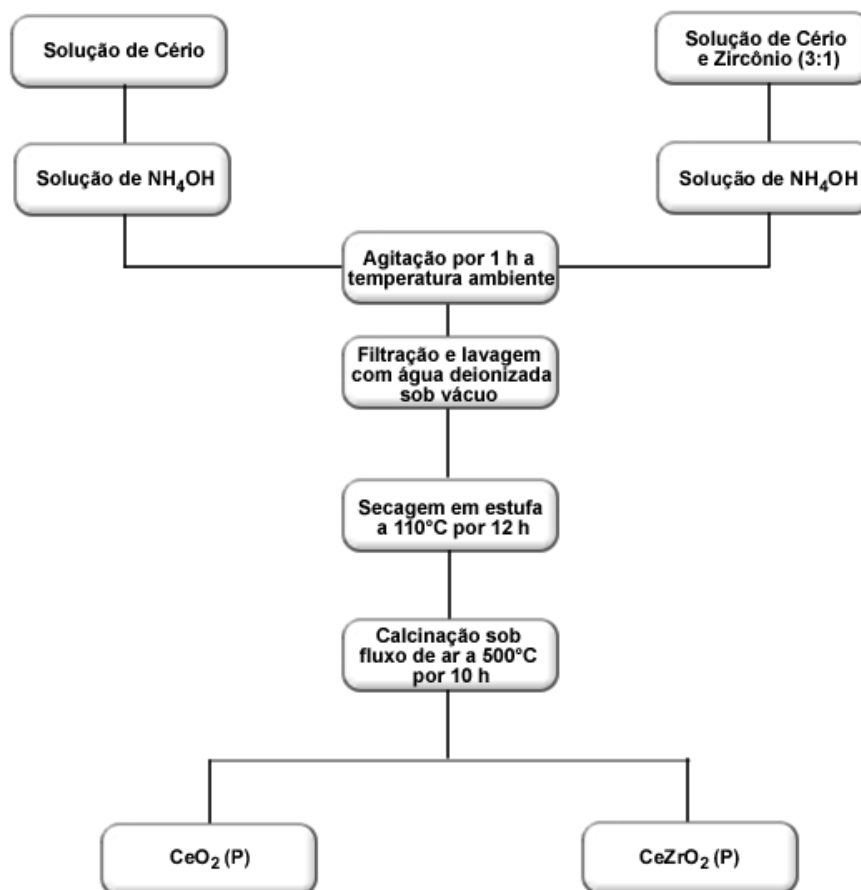


Figura 3.1 – Esquema da metodologia de precipitação e co-precipitação para o preparo dos óxidos simples CeO₂ (P) e misto CeZrO₂.

3.1.3. Preparo do óxido de CeO₂ Flowerlike.

O óxido de nanoestrutura hierárquica de CeO₂ (flowerlike) foi preparado de acordo com método descrito por Su *et al.* (Sun *et al.*, 2006).

O óxido de cério foi preparado a partir da dissolução de 6,0 g (0,033 mol) de D-glucose (C₆H₁₂O₆ 99,0%, Vetec), 3,2 g (0,045 mol) de acrilamida (C₆H₅NO 99,0%, Vetec) e 12,5 g (0,028 mol) de nitrato de cério (Ce(NO₃)₃.6H₂O 99,0%, Vetec) em 250 mL de água deionizada. Em seguida a temperatura ambiente e sob agitação magnética adicionou-se lentamente 13,0 mL (0,097 mol) de uma solução 7,5 mol/L de hidróxido de amônio, elevando o pH da mistura à 10. Uma solução gelatinosa de cor marrom foi formada e esta permaneceu sob agitação por 5 horas modificando sua cor para verde-oliva. Esta solução resultante foi transferida para um recipiente de 300 mL de politetrafluoretileno (PTFE), o qual foi introduzido em uma autoclave de aço inoxidável e levada para uma estufa aquecida a 180°C para dar início ao tratamento hidrotérmico que durou 72 horas. Em seguida, a autoclave foi resfriada naturalmente até a temperatura ambiente e o precipitado formado foi separado por decantação e

lavado diversas vezes com água deionizada e etanol absoluto (C_2H_5OH , 99,8%, Vetec). O sólido, então, foi seco a $80^\circ C$ por 12 horas em estufa e calcinado em duas etapas. Na primeira, o sólido foi calcinado a $600^\circ C$ ($1^\circ C/min$) sob fluxo de argônio (Ar) por 6 horas. Na segunda etapa a calcinação foi realizada também a $600^\circ C$ durante 5 horas, porém sob fluxo de ar. Este óxido de cério foi denominado como CeO_2 (F).

A Figura 3.2 ilustra a metodologia para a obtenção dos óxidos de cério tridimensionalmente ordenados.

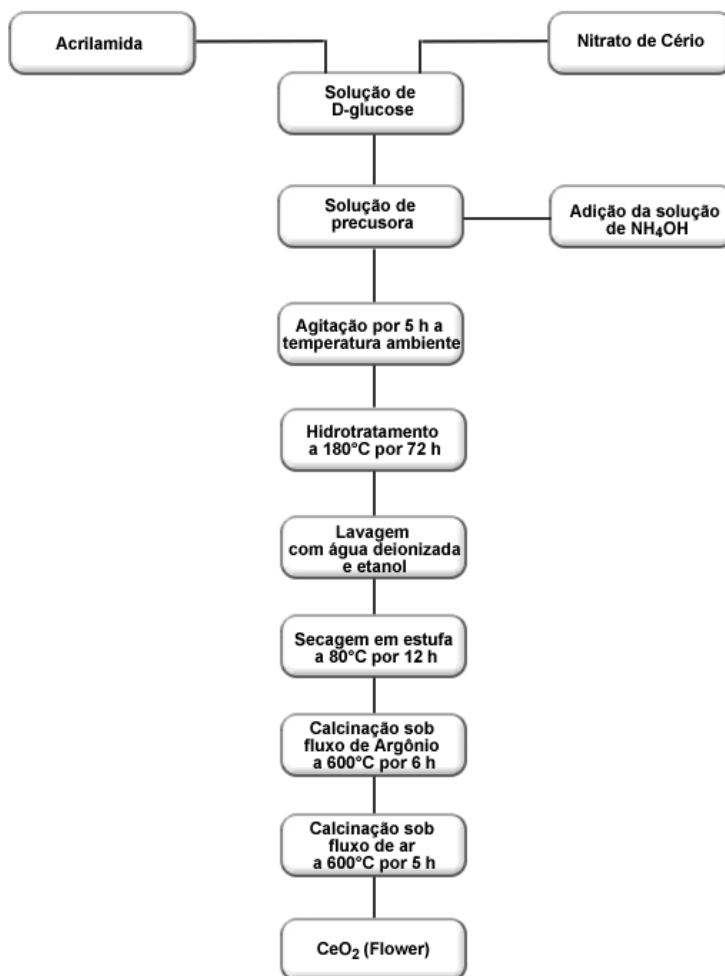


Figura 3.2 – Diagrama da metodologia de preparo dos óxidos tridimensionalmente ordenados CeO_2 (F).

3.1.4. Preparo do óxido de CeO_2 pelo método hidrotérmico

Para o óxido de cério o procedimento foi semelhante, porém com algumas modificações. Em um béquer contendo 100 mL de água deionizada foram dissolvidas sob agitação magnética e a temperatura ambiente 12,5 g (0,028 mol) de nitrato de cério ($Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, 99,0%, Vetec), sendo obtida uma solução límpida e incolor. Esta solução foi lentamente gotejada sobre 100 mL de uma solução 1,12 mol/L de hidróxido de amônio sob vigorosa agitação. Ao final da adição, o valor do pH era 10-11

e um precipitado gelatinoso branco formado permaneceu sob agitação por 5 horas. Em seguida, o precipitado foi transferido para uma autoclave contendo um recipiente de politetrafluoretileno (PTFE) com volume 300 mL. A autoclave foi colocada em uma estufa para dar-se início ao tratamento hidrotérmico a 180°C por 72 horas. O precipitado foi separado por decantação e lavado diversas vezes com água deionizada e etanol absoluto, e daí levado a estufa para secagem a 80°C por 12 horas. O sólido foi calcinado sob fluxo de ar a 600°C durante 5 horas. Este óxido de cério foi denominado como CeO₂ (H).

3.1.5. Caracterização da composição química

A determinação da composição química dos catalisadores foi conduzida utilizando a técnica de espectrometria de fluorescência de raios-X. Os catalisadores foram prensados na forma de pastilhas e analisados em um equipamento Rigaku, modelo RIX-3100, de acordo com o método de varredura semi-quantitativa.

3.1.6. Caracterização textural

Com a finalidade de caracterizar as propriedades texturais dos catalisadores como, área específica e distribuição de volume e diâmetro de poros. Empregou-se a técnica de adsorção física de nitrogênio, utilizando um equipamento Micromeritics ASAP2010. As amostras foram pré-tratadas sob vácuo a 300°C durante 12 horas para a remoção das espécies adsorvidas na superfície do óxido. Posteriormente ao pré-tratamento, os óxidos foram submetidos à adsorção de N₂ a 77K com intuito de se obter as isotermas pelo método volumétrico e assim obter as propriedades texturais.

3.1.7. Difração de Raios X (DRX)

Com o auxílio da técnica de difração de raios-X, a caracterização das diferentes estruturas cristalinas, identificação e quantificação das fases e determinação do tamanho de cristalitos dos catalisadores foram avaliadas.

As análises foram realizadas utilizando um equipamento Rigaku modelo Miniflex com radiação de cobre (CuK α = 1,54178 Å). As análises foram feitas utilizando uma voltagem de 30 kV, intervalo angular de 10 a 90° a um passo de 0,02° e tempo de contagem de 2 segundos.

O tamanho médio de cristalito, L_{hkl} , foi calculado a partir da Equação 3.1, denominada equação de Scherrer,

$$L_{hkl} = \frac{\lambda K}{(B^2 - b^2)^{1/2} \cos \theta} \quad (3.1)$$

onde “ λ ” é o comprimento de onda do raios-X, “ K ”, é a constante de Scherrer, a qual está relacionada a forma e ao índice (hkl) do cristalito (0,89 para partículas cúbicas (Sun *et al.*, 2006)), “ θ_{hkl} ” é o ângulo de Bragg do plano (hkl) e “ B_{hkl} ” é a largura observada da linha difratada a meia altura do pico de maior intensidade (“FWHM” – full width at half maximum) e “ b_{hkl} ” a largura do pico a meia altura para uma amostra padrão (CeO₂), sendo que “ B ” e “ b ” devem ser expressos em radianos.

Para a obtenção de informações mais detalhadas das estruturas cristalinas dos catalisadores, a técnica de refinamento usando o método de Rietveld foi utilizada

3.1.8. Dessorção a Temperatura Programada (TPD)

Para avaliar a basicidade dos catalisadores, foram realizados estudos de dessorção à temperatura programada (TPD) utilizando como moléculas sonda o dióxido de carbono (CO₂). Os experimentos de TPD foram realizados usando 0,2 g de amostra, a qual foi tratada a 500°C em fluxo de He (50 mL/min) (Linde Gas 5.0) por 1 hora, e então, resfriada a 100°C. Em seguida a amostra foi saturada durante 30 minutos com CO₂ puro (Linde Gas 5.0) a um de fluxo de 50 mL/min. Após a saturação, a amostra foi purgada com He (60 mL/min) por 60 minutos para remover as espécies fracamente adsorvidas. Em seguida a amostra foi aquecida até 1000°C a uma taxa de 20°C/min sob fluxo de He (60 mL/min). Os gases efluentes foram analisados por um espectrômetro de massas quadrupolar (Balzers, PRISMA) conectado ao reator. A quantificação dos sítios básicos foi determinada pela medida de CO₂ dessorvido durante a etapa de aquecimento.

3.1.9. Adsorção/Dessorção de Piridina acompanhada por Espectroscopia no Infravermelho (IV-Py).

As características ácidas dos catalisadores foram determinadas pela técnica de adsorção/dessorção de piridina acompanhada por Espectroscopia no Infravermelho (IV-Py). A aquisição dos espectros foi realizada em um espectrofotômetro de infravermelho com transformada de Fourier Perkin Elmer, modelo Spectrum 100, equipado com um detector DTGS, operando na região entre 4000 e 1000 cm⁻¹, com resolução de 4 cm⁻¹ e 128 varreduras. As amostras preparadas na forma de pastilhas auto-suportadas, foram transferidas para uma célula de vidro Pyrex (adaptada para análises de infravermelho por transmitância *in situ*) com janelas de fluoreto e cálcio (CaF₂), e então, tratadas a 500°C durante 3 horas, sob vácuo de 10⁻⁴ torr, em uma

unidade de alto vácuo. Após o resfriamento a temperatura ambiente, espectros das amostras foram coletados e usados como referência. Logo em seguida, a célula foi aquecida a 150°C, e as amostras foram postas em contato com vapor de piridina à 0°C por 30 minutos. Ao final deste período e ainda a 150°C, a célula foi novamente evacuada a 10⁻⁴ Torr por 30 minutos a fim de remover as espécies fracamente adsorvidas. O passo seguinte foi resfriar sistema a temperatura ambiente e coletar os espectros da amostra.

As bandas relativas à adsorção de piridina que permitem identificar os sítios ácidos presentes nos materiais localizam-se a 1545-1555 cm⁻¹ e a 1435-1455 cm⁻¹. A primeira banda corresponde a formação do íon piridíneo devido a adsorção de piridina em sítios ácidos de Brønsted (-OH). A segunda banda atribui-se à coordenação da molécula de piridina com os centros de Lewis (M⁺), por transferência de elétrons (Zaki *et al.*, 2001). A Figura 3.3 apresenta as espécies formadas pela adsorção da molécula de piridina nos sítios de Lewis (a) e de Brønsted (b).

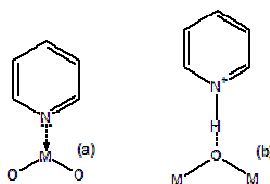


Figura 3.3 – Espécies formadas pela adsorção da molécula de piridina nos sítios de Lewis (a) e de Brønsted (b), segundo (Zaki *et al.*, 2001).

A Concentração de sítios ácidos de Lewis (C_L) e de Brønsted (C_B) foi determinada usando a Equação 3.2 (Barzetti *et al.*, 1996).

$$C_i = \frac{A_i \times a_c}{\varepsilon_i \times m} \quad (3.2)$$

onde C_i é a concentração de sítios ácidos (Lewis ou Brønsted) em $\mu\text{mol/g}$, A_i é a área da banda integrada em cm^{-1} (1450 cm^{-1} para Lewis e 1545 cm^{-1} para Brønsted), a_c é a área da sessão transversal da pastilha (cm^2), ε_i é o coeficiente de extinção em $\text{cm} \cdot \mu\text{mol}^{-1}$ (Emeis, 1993) e m é a massa da amostra em gramas.

3.1.10. Espectroscopia de Ressonância Paramagnética de Elétrons (EPR)

A espectroscopia de ressonância paramagnética de elétrons (EPR) foi utilizada principalmente para a obtenção de informações sobre a natureza dos defeitos estruturais relativos às vacâncias de oxigênio e como estes afetam a atividade catalítica. As análises de ressonância paramagnética de elétrons (EPR) foram

efetuadas em um espectrômetro Bruker ER-380 operando em banda X (9,7 GHz) de modo contínuo. Os catalisadores foram introduzidos em uma célula de quartzo ($\varnothing = 2$ mm) e as medidas foram realizadas à temperatura ambiente sem qualquer tratamento. Os parâmetros de operação foram os seguintes: potência de microonda de 20 mW, frequência de modulação de 100 kHz, amplitude de modulação de 4,7 G, varredura do campo magnético de 100 G, tempo de varredura de 42 s e constante de tempo de detecção de 1.28 ms.

Os resultados estão expressos em função do fator-g (g) que foi calculado pela Equação 3.3

$$g = \frac{h\nu}{\mu_B B} \quad (3.3)$$

onde h é a constante de Planck, ν é a frequência da radiação, μ_B é o valor para o magnéton de Bohr e B é o campo magnético aplicado.

A concentração relativa das espécies paramagnéticas foi estimada por meio da normalização do sinal paramagnético em relação à massa de catalisador.

3.1.11. Espectroscopia Raman

O uso da espectroscopia Raman auxiliou a caracterização estrutural dos catalisadores. As análises de espectroscopia Raman foram realizadas usando um espectrofotômetro Raman Horiba/Jobin Yvon, modelo LabRAM 800 equipado com microscópio confocal Olympus modelo BX40 e acoplado a um detector do tipo CCD. Utilizou-se como fonte de excitação um laser de íons de argônio ($\lambda = 532$ nm) com potência de aproximadamente 30 mW. As análises foram efetuadas a temperatura ambiente observando a radiação espalhada a 90° da radiação incidente ("back scattering") usando uma lente objetiva de 100x.

3.1.12. Capacidade de armazenamento de oxigênio (OSC)

As medidas de OSC foram realizadas em um microreator de quartzo acoplado a um espectrômetro de massas do tipo quadupolo Balzers, modelo Omnistar. As amostras foram reduzidas em fluxo de H_2 puro (30 mL/min) a $500^\circ C$ ($10^\circ C/min$) durante por 1 hora. Após a redução as amostras foram mantidas a $500^\circ C$ por 30 minutos sob fluxo de He, e em seguida, resfriada para $450^\circ C$ sob fluxo de He. Nessa temperatura, o reator foi fechado (bypass), e uma mistura 8% O_2/He foi passada até a estabilização do sinal no espectrofotômetro (massa 32). Após a estabilização o reator foi aberto e o sinal do oxigênio foi monitorado até que não fosse observado mais nenhum consumo de oxigênio. A seguir, o reator foi purgado com He puro por 15

minutos e posteriormente fechado. Novamente a mistura 8% O₂/He foi passada, e quando o sinal foi estabilizado o reator foi aberto e o volume morto foi determinado. Após a análise, foram injetados pulsos de O₂ puro para se fazer uma determinação quantitativa da quantidade de oxigênio consumida pelas amostras.

Área do oxigênio consumido (OSC) é igual a área do primeiro pico de OSC (área total) menos a área do segundo pico (volume morto).

Para quantificar o consumo de oxigênio foram feitas injeções de pulsos de oxigênio puro, e partir da seguinte relação pôde-se obter o número de moles de oxigênio consumidos.

Área média dos pulsos de O₂ – 7,95 μmoles (volume do loop = 250 μL)

Área OSC – μmoles de O₂ consumido

3.2. Teste de Atividade Catalítica

Os testes de atividade catalítica foram realizados em uma unidade de bancada capaz de operar a altas pressões (esquemática na Figura 3.6), contendo um controlador de fluxo Brooks e um cromatógrafo a gás Shimadzu, modelo CG 17A, com um detector de ionização por chama (FID) conectado a uma coluna capilar Varian, CP-Al₂O₃/KCl e outro detector de termcondutividade (TCD) conectado a uma coluna capilar CP-PoraPLOT-Q.

As reações de isossíntese foram executadas utilizando 1,0 g de amostra, a qual foi transferida para um microreator tubular em aço inoxidável do tipo leito fixo contendo uma camada de pérolas de vidro, como ilustrado na Figura 3.4. Antes das reações, os catalisadores foram tratados a 500°C (taxa de aquecimento de 10°C/min) por 2 horas sob um fluxo de hélio a 60 mL/min (He, Lynde 5.0). Posteriormente ao tratamento, a temperatura foi reduzida a 400°C e o reator foi pressurizado com o gás de síntese (CO/H₂/He = 45/45/10, Lynde 5.0) e a reação foi iniciada. O gás de síntese foi purificado para a remoção de carbonilas metálicas, pela passagem através de um filtro de 25% PbO/Al₂O₃, localizado antes do reator. Ao sair do reator, a pressão do efluente foi reduzida a 1,0 bar e a temperatura mantida em torno 180°C para evitar a condensação de hidrocarbonetos, e então alíquotas do efluente foram injetadas no cromatógrafo a gás conectado a linha de saída do reator.

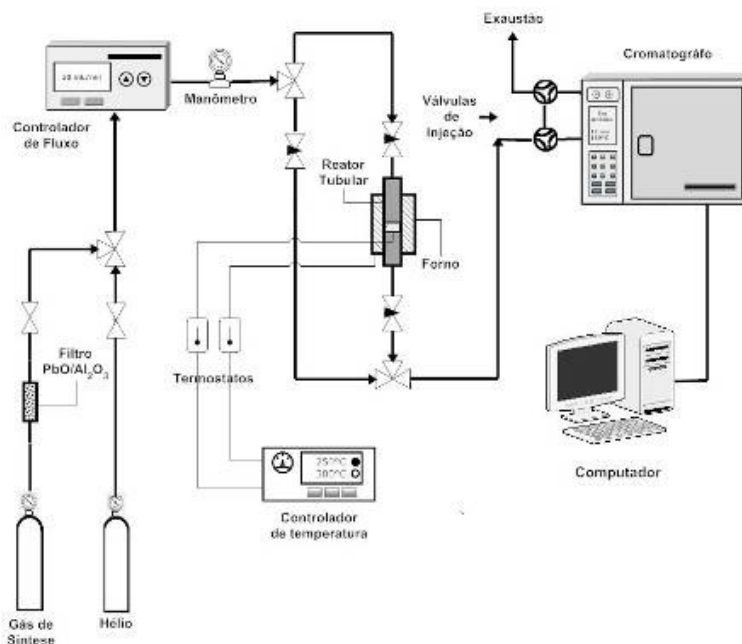


Figura 3.4 – Esquema da unidade de teste de atividade catalítica a altas pressões.

Para cada análise cromatográfica, duas alíquotas do efluente reacional foram injetadas em um intervalo de um minuto entre cada injeção e analisadas em paralelo de acordo com as condições cromatográficas apresentadas na Tabela 3.1. A primeira destinava-se a separação e identificação dos hidrocarbonetos e compostos oxigenados (metanol e dimetiléter) usando uma coluna capilar $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{KCl}$ (Varian) conectada a um FID. Já a segunda alíquota, He, CO, CH_4 , CO_2 e oxigenados foram separados em uma coluna CP-PoraPlot Q e identificados com o auxílio de TCD. A quantificação dos compostos foi obtida pelo método de normalização das áreas.

Tabela 3.1 – Condições cromatográficas para as análises dos efluentes das reações de isosíntese.

Detecores	FID	TCD
Temperatura dos injetores (°C)	280 °C	50
Temperatura dos detectores (°C)	280	280
Temperatura inicial do forno (°C)		60
Temperatura final do forno (°C)		200
Taxa de aquecimento (°C/min)*		5
Gás de arraste		H_2

* O aquecimento foi iniciado após 5 minutos de análises.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização dos catalisadores

4.1.1 Composição Química

Os resultados da composição química dos catalisadores estudados neste trabalho foram avaliados com o auxílio da técnica de fluorescência de raios-X (FRX). Na Tabela 4.1 está apresentada a composição dos óxidos simples de cério e do óxido misto cério-zircônio.

Tabela 4.1 – Composição química em percentagem molar dos catalisadores CeO_2 e CeZrO_2 analisadas por FRX (não incluindo carbono e oxigênio).

Catalisador ^(a)	Composição (% mol) ^(b)		
	Ce	Zr	Hf
CeO_2 (P)	100	-	-
CeO_2 (F)	100	-	-
CeO_2 (H)	100	-	-
CeZrO_2	76,6	23,0	0,4

(a) Amostras calcinadas.

(b) Não incluindo carbono e oxigênio

Os resultados contidos na Tabela 4.1 mostram que o óxido misto CeZrO_2 exibiu teores nominais próximos aos valores teóricos ($\text{Ce}:\text{Zr} = 3$), confirmando a eficiência do método de preparo utilizado. Observa-se que os óxidos simples de cério não contêm impurezas, enquanto que o óxido misto exibe uma contaminação de háfnia oriunda do sal precursor (nitrato de zircônio), pois os compostos de zircônio de grau comercial contêm de 1,0 a 3,0% de háfnio (Hf). O háfnio normalmente está associado aos minerais de zircônio em um teor de 1,0 a 5,0%, e a sua remoção é muito difícil, pois estes dois elementos apresentam características químicas muito semelhantes (Anderson *et al.*, 2000; Emeis, 1993).

4.1.2 Caracterização Textural

As propriedades texturais dos catalisadores foram determinadas com a utilização da técnica de fisissorção de nitrogênio a baixa temperatura (-196°C). A partir dos dados extraídos das isotermas de adsorção/dessorção foram calculados os valores de área superficial, volume e tamanho de poros. A interpretação do tipo de isoterma e a natureza do processo de adsorção (preenchimento de microporos, adsorção em monocamada-multicamada e condensação capilar) foram descritos de acordo com a classificação da IUPAC (Lide, 2006; Luke, 1968).

As isotermas de fisissorção de nitrogênio a -196°C dos catalisadores estão ilustradas na Figura 4.1. Os perfis das isotermas de adsorção e dessorção são característicos de isotermas do tipo IV, as quais são atribuídas a sólidos com estrutura mesoporosa, adsorção em multicamadas a pressões mais elevadas e condensação capilar (Sing *et al.*, 1985).

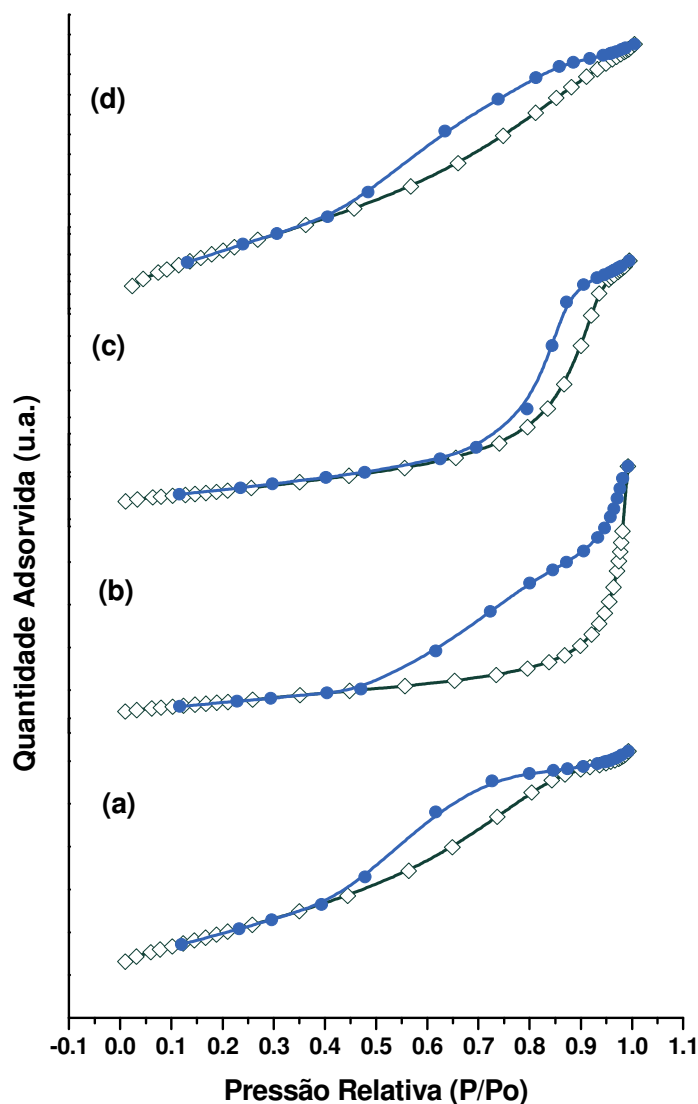


Figura 4.1 – Isotermas de adsorção (◊) e dessorção (●) de N_2 à -196°C obtidas dos catalisadores: (a) CeO_2 (P), (b) CeO_2 (F), (c) CeO_2 (H) e (d) CeZrO_2 .

Nota-se que os perfis de fisissorção de todos os catalisadores apresentam histerese, uma vez que esta é também uma característica de sólidos com isoterma tipo IV. A histerese está associada a não simultaneidade entre as curvas de adsorção e dessorção, pois a etapa de evaporação nos mesoporos geralmente ocorre a pressões inferiores (dessorção) em relação a da etapa de condensação capilar (adsorção), devido ao efeito geométrico dos poros presentes no sólido (Nguyen e Do, 1999; Leofanti *et al.*, 1998; Sing *et al.*, 1985). Observando estes perfis, nota-se que o CeO_2

(H) exibe curvas com histerese do tipo H1. Este tipo de histerese está associado a sólidos que apresentam partículas aglomeradas com mesoporos cilíndricos e uniformes não interconectados. Já o óxido CeO_2 (F) e o óxido misto CeZrO_2 (curvas b e d) apresentam aspecto de materiais com poros conexos com formato de fendas ou placas paralelas, característicos de histerese do tipo H3. Entretanto, a céria sintetizada por precipitação CeO_2 (P) não exibe forma bem definida de histerese, cujo comportamento foi associado à junção entre os tipos H2 e H3 (Donohue e Aranovich, 1998; Leofanti *et al.*, 1998; Burgess *et al.*, 1989; Sing *et al.*, 1985).

A partir dos dados de adsorção/dessorção de nitrogênio dos óxidos, foram calculadas as propriedades de área superficial de acordo com o método (BET) volume de poros (P/P0) e diâmetro de poros (BJH), os quais estão mostrados na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 – Propriedades texturais dos óxidos simples de cério e do óxido misto cério-zircônio.

Catalisador	Área ^(a) , (m ² /g)	Volume de poros ^(b) , (cm ³ /g)	Diâmetro de poros ^(c) , (nm)	Tipo de Poros	Tipo de Isotherma	Tipo de Histerese
CeO_2 (P)	71	0,094	5,2	Meso	IV	H2-H3
CeO_2 (F)	128	0,327	10,2	Meso	IV	H3
CeO_2 (H)	45	0,146	12,8	Meso	IV	H1
CeZrO_2	102	0,132	4,9	Meso	IV	H3

Condições de secagem: 20 h a 300 °C sob vácuo.

(a) Área superficial BET.

(b) Volume total de poros calculado em $P/P_0 \approx 0,98$.

(c) Diâmetro médio de poros calculado por $4 \cdot V_p/A_{BET}$.

(d) De acordo com a classificação da IUPAC.

Os resultados apresentados na Tabela 4.2 mostram que os métodos de síntese afetaram diretamente as características texturais dos óxidos de cério. Nota-se que a área superficial do catalisador preparado pelo método hidrotérmico CeO_2 (H) apresentou a menor área superficial (45 m²/g) dentre os óxidos simples, com volume e diâmetro de poros de 0,146 cm³/g e 12,8 nm, respectivamente. Já o óxido sintetizado pelo método de precipitação CeO_2 (P) apresentou um valor intermediário de área superficial de 71 m²/g, com volume de poros de 0,094 cm³/g e diâmetro de poros 5,2 nm. O CeO_2 (F) foi o óxido de maior área superficial (128 m²/g) exibindo valores de

volume e diâmetro de poros de $0,327 \text{ cm}^3/\text{g}$ e $10,2 \text{ nm}$. Estes resultados demonstram que os métodos de precipitação e “graft copolymerization” mostraram-se eficientes para na síntese de óxidos de alta área superficial quando comparados a outros métodos apresentados na literatura tais como sol-gel (Yuan *et al.*, 2008; Khaodee *et al.*, 2007; Sun *et al.*, 2006), solvotérmico (Bonnetot *et al.*, 2008; Aguila *et al.*, 2006; Pérez-Hernández *et al.*, 2005), micro-emulsão (Zawadzki, 2008; Tartaj *et al.*, 2007) e glicotérmico (Bumajdad *et al.*, 2004).

O óxido misto CeZrO_2 exibe um valor de área superficial acima do seu respectivos óxido simples CeO_2 (P). Como pode-se notar, o CeZrO_2 (P) possui uma área de $102 \text{ m}^2/\text{g}$, a qual foi 30% superior a do CeO_2 (P). Este resultado pode ser atribuído a substituição dos átomos Ce por átomos Zr na rede cristalina da céria, pois a incorporação de átomos de zircônio na rede cristalina promove uma maior estabilidade térmica ao óxido misto. Este efeito retarda a sinterização das partículas evitando a redução da área superficial (Inoue *et al.*, 2000; Stagg-Williams *et al.*, 2000; Chuah e Jaenicke, 1997).

4.1.3 Difração de raios-X

A técnica de difração de raios-X (DRX) foi utilizada com o intuito de identificar e caracterizar as diferentes estruturas cristalinas, além de determinar o tamanho de cristalito dos catalisadores em estudo.

Os difratogramas dos óxidos CeO_2 (P), CeO_2 (F), CeO_2 (C) e CeZrO_2 também a ficha cristalográfica dos padrões de céria, JCPDS 34-0394 e do óxido misto $\text{Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2$, JCPDS 28-0271 estão ilustrados na Figura 4.2. Pela análise dos perfis dos difratogramas dos óxidos simples, observa-se a presença das reflexões em $28,52^\circ$, $33,12^\circ$, $47,40^\circ$ e $56,52^\circ$ correspondentes aos planos (111), (200), (220) e (311), as quais coincidem muito bem com as linhas do padrão JCPDS 34-0394, indicando a formação de óxidos cristalinos com arranjo cúbico de face centrada do tipo fluorita (grupo espacial $\text{Fm}3\text{m}$ (225)) (Wang e Feng, 2003). No caso do óxido misto CeZrO_2 , também são observadas as reflexões em $28,81^\circ$, $33,12^\circ$, $47,40^\circ$ e $56,52^\circ$ correspondentes aos planos (111), (200), (220) e (311), concordantes com o padrão JCPDS 28-0271, características de uma solução sólida (Ce/Zr=3) com arranjo do tipo fluorita. No difratograma não são observadas linhas de difração relacionadas com a zircônia isolada e nem de outras fases, indicando que os cátions Zr^{4+} foram introduzidos na rede do óxido de cério, dando origem a uma solução sólida, que pode ser comprovado pelo deslocamento das linhas de difração no sentido de maior ângulo (de 2θ $28,53^\circ$ no CeO_2 (P) para $28,81^\circ$ no CeZrO_2), pois esta inserção de átomos de

zircônio tensiona a rede provocando deformações elásticas, modificando o espaçamento interplanar da rede e deslocando a linha de difração para uma nova posição (Hori *et al.*, 1998).

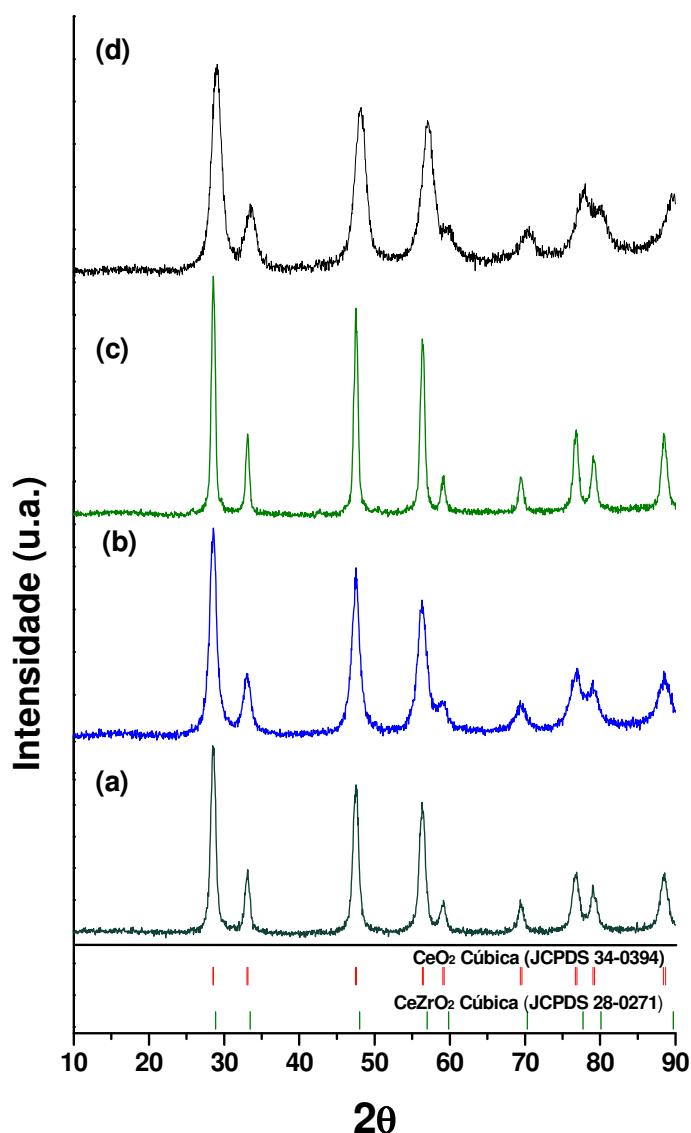


Figura 4.2 – Difratogramas dos óxidos de cério simples: (a) CeO_2 (P), (b) CeO_2 (F), (c) CeO_2 (H) e do óxido misto (d) CeZrO_2 . (I) Padrão JCPDS 34-0394 da CeO_2 cúbica e (II) JCPDS 28-0271 do óxido misto CeZrO_2 .

Observando as linhas em $2\theta = 28,5^\circ$, $33,1^\circ$, $47,5^\circ$ e $56,3^\circ$, nota-se que o CeO_2 (F) e o CeZrO_2 exibem linhas mais largas e de menor intensidade, enquanto que o CeO_2 (P) e o CeO_2 (H) apresentam linhas um pouco mais intensas e estreitas. Esta diferença na largura e na intensidade das linhas indica que os quatro óxidos apresentam diferentes tamanhos de partícula.

Para melhor compreender as características cristalográficas dos catalisadores sintetizados, os difratogramas dos óxidos foram tratados utilizando o

método de refinamento de Rietveld, a fim de verificar as modificações estruturais dos óxidos, como tamanho médio de cristalito, volume e parâmetro de rede, em função dos métodos de preparo e da dopagem. Os resultados estão mostrados na Tabela 4.3.

Tabela 4.3 – Parâmetros da estrutura cristalina calculada com refinamento pelo método de Rietveld para os óxidos simples de céria e para o óxido misto CeZrO₂.

Catalisador	Parâmetros da célula (nm)	Volume (nm ³ x 10 ⁻³)	D _{DRX} (nm)
	a = b = c		
CeO ₂ (P)	0,54138	158,672	10,10
CeO ₂ (F)	0,54122	158,540	6,76
CeO ₂ (H)	0,54127	158,582	14,27
CeZrO ₂	0,53621	154,167	5,00

Nota-se que a céria preparada pelo método de precipitação CeO₂ (P) possui cristalitos na ordem de 10,10 nm, já o CeO₂ (F) apresenta cristalitos com tamanho de 6,76 nm. Já o óxido CeO₂ (H) sintetizado pelo método hidrotérmico exibiu cristalitos em torno de 14,27 nm. Estes resultados estão condizentes com os publicados na literatura para estes métodos de preparo (Sun *et al.*, 2006; Mai *et al.*, 2005; Chagas, 2003).

Um interessante resultado mostrado na Tabela 4.3 é observado em relação aos valores de parâmetro de rede, pois de acordo com Hernández-Alonso (2004), o óxido de cério “bulk” exibe valor de parâmetro de rede de 0,54109 nm, já os valores obtidos neste trabalho diferem deste valor. A modificação no valor do parâmetro de rede é um indicativo da presença de defeitos na rede cristalina provocada, principalmente, devido à presença de vacâncias de oxigênio, já que a entalpia de formação de vacâncias de oxigênio diminui com a redução do tamanho de partícula (Suzuki *et al.*, 2001). Para manter a neutralidade da rede em função da perda de átomos de oxigênio (O²⁻), dois cátions Ce⁴⁺ são reduzidos a Ce³⁺ para cada vacância criada. Porém, como o raio iônico do cátion Ce³⁺ (0,114 nm) é maior do que o do cátion Ce⁴⁺ (0,097 nm), as distâncias das ligações entre os átomos são alteradas e, conseqüentemente, o parâmetro de rede é alterado (Zhang *et al.*, 2002).

Os resultados do refinamento do difratograma do óxido misto exibidos na Tabela 4.3 mostram que este foi o catalisador com menor tamanho de cristalito (5,00 nm). Esta redução no tamanho de cristalito em relação ao CeO_2 (P) pode ser atribuída à inibição do crescimento dos cristalitos, devido a incorporação de cátions Zr^{4+} na rede da céria, formando uma solução sólida termodinamicamente mais estável (Reddy e Khan, 2005). Além do mais, a substituição de cátions Ce^{4+} (0,097 nm) por cátions Zr^{4+} (0,084 nm) de menor raio propicia a contração da estrutura cristalina, reduzindo o valor do parâmetro de rede. Como o comprimento da ligação Zr-O (zircônia cúbica: 0,0221 nm) é menor do que o da ligação Ce-O (céria cúbica: 0,236 nm), a rede sofre deformações elásticas devido a forte tensão entre as ligações, o que leva a redução de cátions Ce^{4+} (de menor raio iônico) a Ce^{3+} (de maior raio iônico) para diminuir a tensão e manter a eletro-neutralidade da rede (Matsumoto, 2004; Liu *et al.*, 2001; Balducci *et al.*, 1997).

4.1.4 ***Espectroscopia Raman***

A espectroscopia Raman foi utilizada para a investigação dos catalisadores por ser uma boa técnica para avaliar as ligações M-O e os defeitos da estrutura.

Os espectros Raman dos catalisadores de cério estão mostrados na Figura 4.3. Nos espectros, todos os óxidos simples apresentam uma única e intensa banda Raman centrada em 463 cm^{-1} atribuída ao modo Raman F_{2g} . Esta banda é característica de óxidos metálicos de simetria cúbica de faces do tipo fluorita, que é o caso da céria. Estes óxidos apresentam somente um modo triplamente degenerado F_{2g} centrado em 463 cm^{-1} conferida ao modo de estiramento simétrico entre os oito átomos de oxigênio ligados ao átomo de cério (Ce-O_8). (Jimenez *et al.*, 2009; Ohhara *et al.*, 2009; Andreeva *et al.*, 2004; Kosacki *et al.*, 2002).

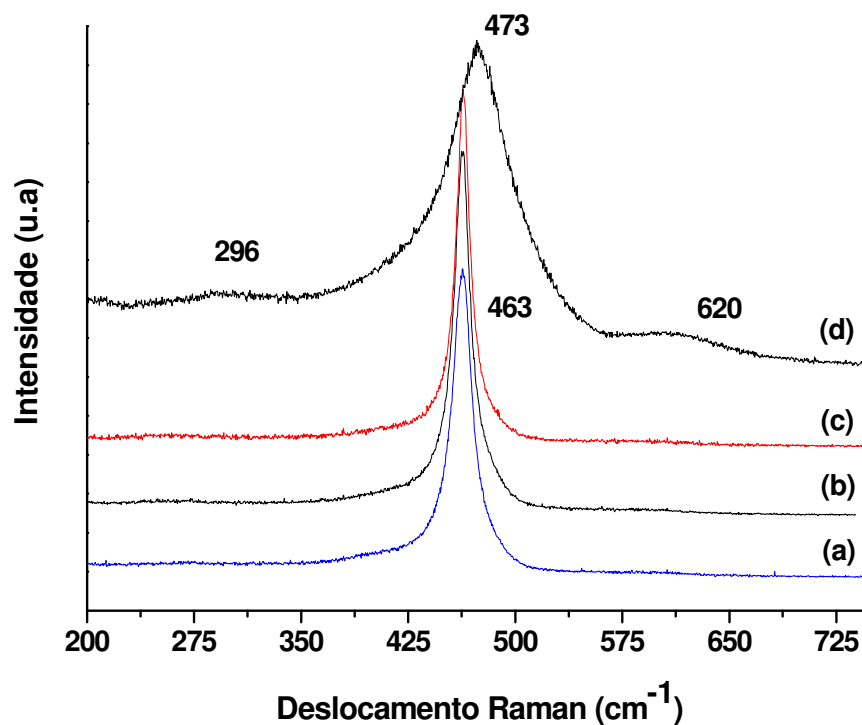


Figura 4.3 – Espectros Raman dos óxidos de cério simples: (a) CeO_2 (F), (b) CeO_2 (P), (c) CeO_2 (H) e (d) CeZrO_2 .

A primeira vista não há distinção entre os espectros dos óxidos simples de cério. Porém quando a banda em volta de 463 cm^{-1} é focada, como pode-se observar na Figura 4.4, nota-se que os espectros apresentam diferenças na intensidade e na largura da referida banda.

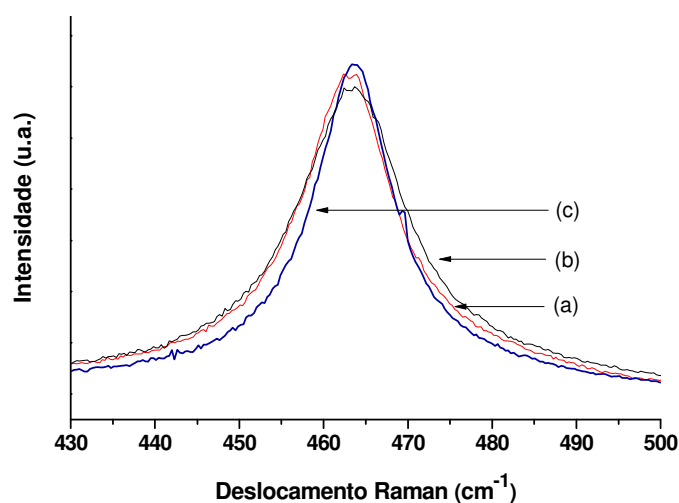


Figura 4.4 – Espectros Raman dos óxidos de cério simples em torno da região de 463 cm^{-1} : (a) CeO_2 (P), (b) CeO_2 (F) e (c) CeO_2 (H).

O alargamento e o deslocamento da banda em torno de 463 cm^{-1} nos espectros Raman podem ser associados à presença de deformações na rede

crystalina causadas pela diminuição do tamanho de partícula. Graham *et al.* (1991) correlacionaram a largura à meia altura da banda a 463 cm^{-1} de óxidos de cério com o tamanho médio de cristalito. Segundo os autores, o aumento na largura da banda está associado com a diminuição do tamanho de cristalito e/ou o aumento da quantidade de vacâncias de oxigênio.

Segundo Spanier *et al.* (2001), a tensão na rede cristalina, o tamanho da partícula e a não-estequiometria da rede possivelmente provocam distorções na forma do espectro Raman da céria.

Saitzek *et al.* (2008) e Kosacki *et al.* (2002) também encontraram uma relação linear entre a variação da largura à meia altura da banda a 460 cm^{-1} com o inverso do tamanho de partícula de acordo com os seguintes modelos:

- Kosacki *et al.*

$$FWHM (\text{cm}^{-1}) = 10 + 124,7 / d (\text{nm})$$

- Saitzek *et al.*

$$FWHM (\text{cm}^{-1}) = 5,48 + 98,4 / d (\text{nm})$$

onde *FWHM* é a largura à meia altura da banda a 460 cm^{-1} e *d* é o tamanho de partícula. O modelo de Kosacki *et al.* (2002) descreve bem o tamanho de partícula para filmes finos, já a correlação de Saitzek (2008) é adequado para pós.

Segundo os autores, as modificações na forma e no deslocamento desta banda estão associadas com a desordem na estrutura do óxido, promovidas devido, principalmente, à presença de vacâncias de oxigênio, pois com a redução do tamanho de partícula, a entalpia de formação das vacâncias de oxigênio diminui e os defeitos são gerados na estrutura cristalina .

Os dados da largura a meia altura (*FWHM*) da banda a 463 cm^{-1} nos espectros Raman dos óxidos de cério simples estão apresentados na Tabela 4.4. Os dados mostram que os três óxidos de cério possuem valores distintos de *FWHM* para a banda a 463 cm^{-1} , e conseqüentemente, para o tamanho de partícula. A mesma correlação inversamente proporcional entre a largura da banda a meia altura com o tamanho de partícula observada por Saitzek *et al.* (2008) e Kosacki *et al.* (2002), foi observada para os óxidos simples de cério deste trabalho. Estes resultados indicam que estes três óxidos possuem redes cristalinas com certo grau de desordem, podendo apresentar vacâncias de oxigênio em diferentes concentrações.

Tabela 4.4 – Resultados da medida da largura a meia altura FWHM da banda Raman centrada em 463 cm^{-1} e do tamanho de partícula calculado a partir dos dados de espectroscopia Raman e difração de raios-X para os óxidos simples de cério

Catalisador	FWHM (Raman) (cm^{-1})	Tamanho de partícula (nm) ⁽¹⁾	Tamanho de partícula (nm) ⁽²⁾
CeO ₂ (P)	14,92	10,42	10,10
CeO ₂ (F)	17,95	7,89	6,76
CeO ₂ (H)	12,74	13,55	14,27

(1) – Calculado utilizando o modelo proposto por Saitzek *et al.*

(2) – Tamanho de cristalito calculado a partir das análises de DRX.

A desordem na rede destes óxidos observada por espectroscopia Raman também pode ser confirmada pelos resultados do parâmetro de rede “a” obtidos pelo refinamento dos difratogramas de raios-X como foi verificado anteriormente. Comparando os resultados de tamanho de partícula calculados a partir dos espectros Raman com os calculados por difração de raios-X, fica evidente a semelhança dos resultados. Isto mostra que a estimativa do tamanho de partícula utilizando espectroscopia Raman para os óxidos de cério confirma que os três métodos de preparo foram eficazes na formação de nanopartículas de céria com certo grau de defeitos.

O espectro Raman obtido para o óxido misto CeZrO₂ apresenta um sinal intenso em 473 cm^{-1} , além de uma banda em 296 cm^{-1} e um ombro em 620 cm^{-1} . Esta banda mais intensa em 473 cm^{-1} é devido ao modo de vibração F_{2g} da estrutura do óxido de simetria cúbica do tipo fluorita. O alargamento e o deslocamento deste modo de vibração F_{2g} para uma região de maior energia (“blue shift”), pode ser atribuído à incorporação de cátions Zr⁴⁺ na rede do óxido, que promove uma modificação na energia de ligação dos átomos da rede. Como este modo vibracional é governado pelas vibrações dos átomos de oxigênio que compõe a rede cristalina, a substituição de cátions Ce⁴⁺ (0,097 nm) por cátions de Zr⁴⁺ (0,084 nm) que possuem menor raio iônico promove a deformação da rede, e assim modificando a simetria cristalina. O ombro a 620 cm^{-1} está associado ao modo óptico longitudinal (LO) não degenerado da céria, que surge devido à relaxação da simetria da rede em função da presença de vacâncias de oxigênio geradas pela

inclusão de cátions Zr^{4+} na estrutura da céria. A pequena banda em 296 cm^{-1} pode ser atribuída ao deslocamento dos átomos de oxigênio das posições ideais na rede cristalina. (Atribak *et al.*, 2008; Reddy *et al.*, 2007; Weber *et al.*, 1993). Fica, portanto, evidente a formação de uma solução sólida, pois como verificado anteriormente pela análise de difração de raios-X, nenhum sinal referente à presença da zircônia foi observado, indicando que os átomos de zircônio foram incorporados à estrutura da céria.

4.1.5 Ressonância paramagnética de elétrons

A ressonância paramagnética de elétrons é capaz de detectar centros paramagnéticos formados em processos redox. Por isso, é uma poderosa e sensível técnica utilizada na investigação do estado de oxidação das espécies paramagnéticas presentes na superfície e no “bulk” de sólidos (Giamello, 1998). Esta técnica também tem se mostrado bastante eficaz em evidenciar a presença das vacâncias de oxigênio associadas a espécies paramagnéticas (Aboukais *et al.*, 2005).

Os espectros de EPR dos óxidos de cério simples e do óxido misto estão exibidos na Figura 4.5. Pode-se notar em todos os espectros a presença de seis sinais (marcados com asterisco), que são característicos de impurezas de manganês (Mn^{2+}). Outros sinais na região de campo magnético entre 3500 e 3600 Gauss são bem evidentes nos espectros. Estes sinais são atribuídos aos centros paramagnéticos com simetria axial g_{\perp} e g_{\parallel} associados ao cátion Ce^{3+} (íon $4f^1$) contendo um elétron desemparelhado (Mamontov *et al.*, 2000; Abiaad *et al.*, 1993).

Pode-se verificar em todos os espectros a presença de um sinal intenso em torno de 3550 Gauss, o qual está associado ao fator g_{\perp} perpendicular ao eixo de simetria ($g_{\perp} \approx 1,965$). Um pequeno deslocamento deste sinal no óxido misto $CeZrO_2$ ($g_{\perp} \approx 1,962$) em relação aos óxidos simples ($g_{\perp} \approx 1,965$) pode ser observado. Segundo Zhao *et al.*, (2007), este deslocamento do fator g é uma reflexão da distorção da rede cristalina causada pela incorporação de zircônio, que condiz com os resultados de difração de raios-X e espectroscopia Raman. Outros dois sinais de menor intensidade referentes ao fator g_{\parallel} paralelo ao eixo de simetria também são observados nesta região, porém somente os óxidos CeO_2 (P) e o CeO_2 (H) apresentam estes dois sinais ($g_{\parallel} \approx 1,948$ e $g_{\parallel} \approx 1,941$), enquanto os óxidos CeO_2 (F) e $CeZrO_2$ exibem somente o sinal $g_{\parallel} \approx 1,942$. De acordo com a literatura, os sinais em $g_{\parallel} \approx 1,940$ são atribuídos aos cátions Ce^{3+} superficiais e o sinal em $g_{\parallel} \approx 1,948$ corresponde à presença de cátion Ce^{3+} estabilizado por defeitos na rede cristalina

(Ce_2O_3), isto é, no “bulk”. O sinal em $g_{\perp} \approx 1,965$ é uma contribuição de todas as espécies Ce^{3+} localizadas nos dois diferentes sítios (Wang *et al.*, 2001; Appel *et al.*, 1995; Abiaad *et al.*, 1993).

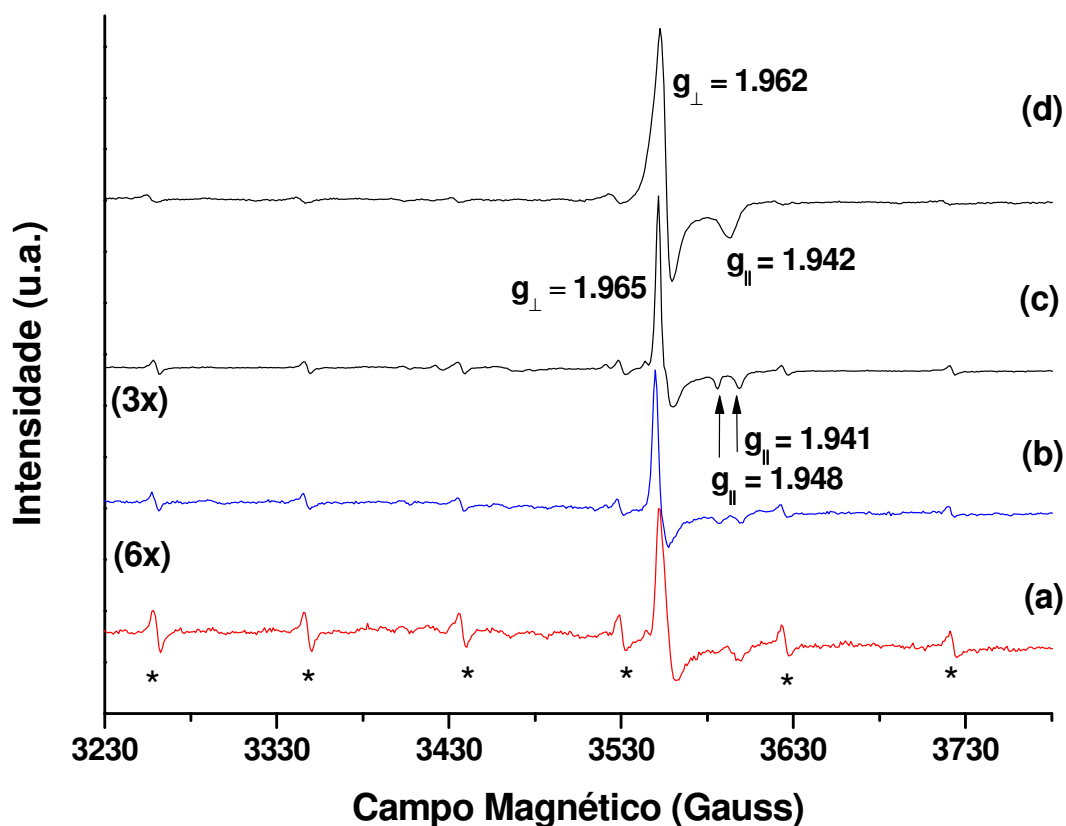


Figura 4.5 – Espectros de EPR dos óxidos de cério simples (a) CeO_2 (F), (b) CeO_2 (P), (c) CeO_2 (H) e (d) CeZrO_2 . (*) sinais característicos de impurezas de Mn^{2+} .

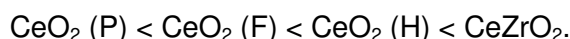
Estes resultados evidenciam que os óxidos CeO_2 (P) e o CeO_2 (H) possuem espécies Ce^{3+} tanto na superfície quanto no “bulk” de suas redes cristalinas, enquanto os óxidos CeO_2 (F) e CeZrO_2 exibem somente espécies superficiais.

Para se ter uma estimativa da concentração de cátions Ce^{3+} foi feita uma normalização entre a intensidade do sinal $g_{\perp} \approx 1,965$ (característico do cátion Ce^{3+}) com a massa da amostra utilizada na análise de EPR. Estes resultados estão apresentados na Tabela 4.5.

Tabela 4.5 – Valores referentes a intensidade do sinal $g_{\perp} \approx 1,967$ nos espectros de EPR normalizados em relação a massa do óxido.

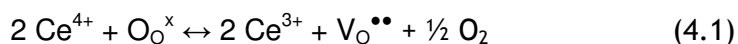
Catalisador	Intensidade (u.a.)	Massa (g)	Razão intensidade/massa	Razão normalizada
CeO ₂ (P)	57589	0,24	232682,83	0,17
CeO ₂ (F)	27846	0,04	694413,97	0,51
CeO ₂ (H)	205364	0,22	920089,61	0,67
CeZrO ₂	123171	0,09	1368566,67	1,00

Como este sinal é característico da presença de cátions Ce³⁺, logo a intensidade do mesmo deve estar associada com a concentração desta espécie paramagnética. Assim, pela normalização do sinal $g_{\perp} \approx 1,967$ é possível estimar que a concentração de cátions Ce³⁺ nos catalisadores obedece a ordem:



O aparecimento do sinal referente ao cátion Ce³⁺ nos espectros de EPR dos óxidos de cério simples e misto nos indica a presença de defeitos na rede cristalina destes, como indicam os resultados de difração de raios-X e espectroscopia Raman.

Segundo Adamski *et al.*, (2007) e Wang *et al.*, (2001), as espécies Ce³⁺ são associadas intrinsecamente às vacâncias de oxigênio formadas devido à relativa facilidade de redução do cátion Ce⁴⁺ a Ce³⁺ de acordo com a seguinte equação:



onde $\text{O}_\text{o}^{\times}$ é o íon O^{2-} presente na rede da céria e $\text{V}_\text{o}^{\bullet\bullet}$ é a vacância de oxigênio duplamente carregada com prótons. Portanto, pode ser feita uma correlação entre o sinal característico do cátion Ce³⁺ obtido por EPR com a concentração de vacâncias de oxigênio.

4.1.6 Propriedades ácidas e básicas

4.1.6.1 Espectroscopia no infravermelho de piridina como moléculas sonda (IV-Py)

Para melhor compreender como a acidez influencia na atividade catalítica na reação de isossíntese utilizou-se a técnica de infravermelho usando piridina como

molécula sonda (IV-Py) para distinguir os sítios presentes nos óxidos de cério preparados neste trabalho.

A concentração e o tipo de sítios ácidos ativos na superfície dos catalisadores foram determinados com o uso da técnica de adsorção de piridina acompanhada por espectroscopia no infravermelho com (IV-Py). A escolha da piridina deve-se a sua característica de forte basicidade de Lewis e, por isso, possui a capacidade de adsorver-se tanto nos sítios ácidos de Lewis quanto nos de Brønsted presentes na superfície dos catalisadores. Por esta razão a piridina é amplamente utilizada como molécula sonda na caracterização das propriedades ácidas em catálise (Morterra e Cerrato, 1990).

Na Figura 4.6 são apresentados os espectros de infravermelho de piridina (IV-Py) dos óxidos simples e misto de cério.

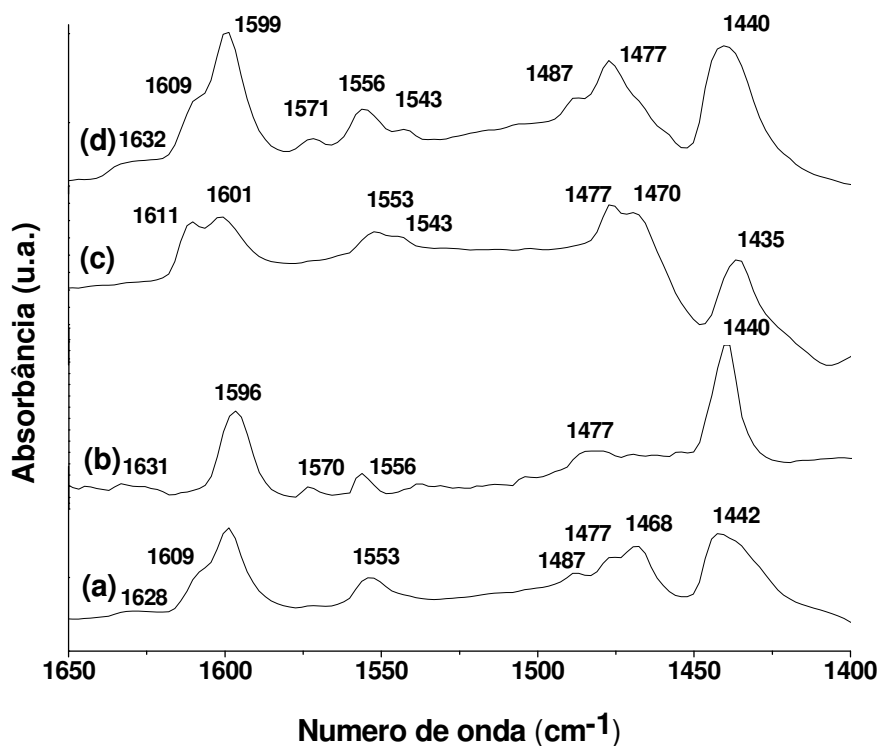


Figura 4.6 – Espectros de IV de piridina dos óxidos de cério: (a) CeO₂ (P), (b) CeO₂ (F), (c) CeO₂ (H) e (d) CeZrO₂.

As bandas observadas em torno de 1440, 1480, 1599, 1610 e 1630 cm⁻¹, podem ser associadas à molécula de piridina coordenada aos sítios ácidos de Lewis. Pela análise dos espectros de IV-Py, pode-se notar que todos os óxidos apresentam acidez de Brønsted e de Lewis. Os sítios ácidos de Lewis estão associados aos íons Ce⁴⁺, Ce³⁺ e Zr⁴⁺ coordenadamente insaturadas (cus), e por serem sítios aceptores de elétrons. As bandas localizadas em torno de entre 1543-

1556 e em torno de 1480 cm^{-1} foram atribuídas à piridina adsorvida nos sítios ácidos de Brønsted (hidroxilas ácidas superficiais), com formação do íon piridínio. A presença de hidroxilas ácidas pode ser confirmada pelo aparecimento das bandas negativas em torno de 3650 cm^{-1} nos espectros de IV-Py (Figura 4.7). Estas bandas são características de hidroxilas superficiais presentes na superfície dos óxidos de cério ligadas ao íon piridínio, que é a forma na qual a molécula de piridina adsorve-se aos sítios ácidos de Bronsted (Rao e Sahu, 2001; Zaki *et al.*, 2001; Binet *et al.*, 1999; Zaki *et al.*, 1997; Morterra e Magnacca, 1996; Morterra e Cerrato, 1990; Zaki *et al.*, 1989).

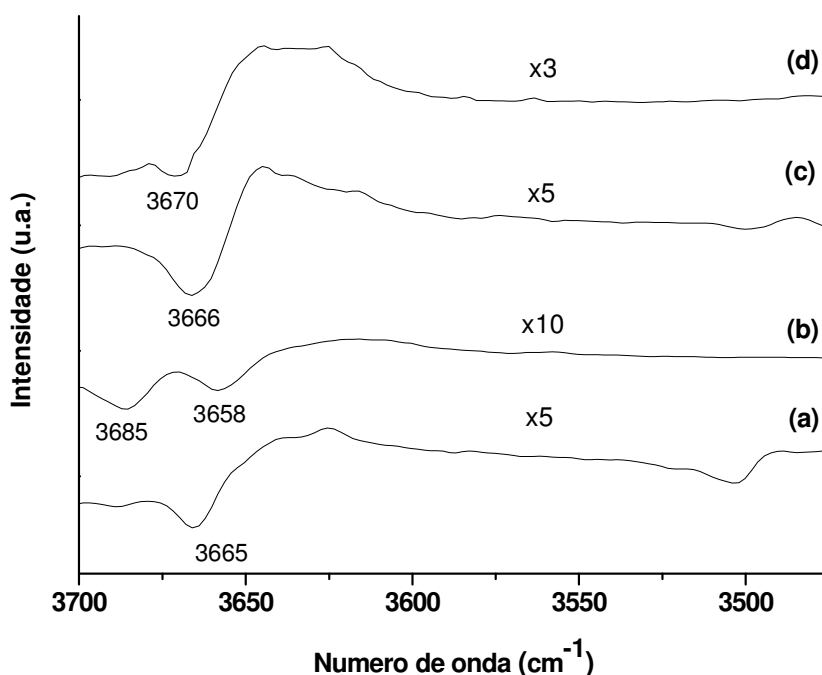


Figura 4.7 – Espectros de IV de piridina na região de hidroxilas dos óxidos de cério:
(a) CeO_2 (P), (b) CeO_2 (F), (c) CeO_2 (H) e (d) CeZrO_2 .

Pela análise dos espectros de IV-Py, pode-se notar que todos os óxidos apresentam acidez de Brønsted e de Lewis. Para ter uma estimativa da acidez destes óxidos, as bandas em 1440 e 1550 cm^{-1} foram integradas e a área destas foram quantificadas de acordo com Barzetti (1996) obter o teor de sítios de Lewis, Brønsted e total. Estes resultados estão expostos na Tabela 4.6.

A Tabela 4.6 apresenta os resultados de acidez de Lewis, Brønsted e total para os óxidos de cério preparados neste trabalho.

Tabela 4.6 – Concentração de sítios ácidos de Lewis, Bronsted e total dos óxidos de cério simples e misto.

Catalisador	Acidez ($\mu\text{mol/g}$)			Razão Lewis/Brönsted
	Lewis	Brönsted	Total	
CeO_2 (P)	143,8	149,2	294,8	0,96
CeO_2 (F)	156,8	68,4	225,2	2,30
CeO_2 (H)	172,9	200,8	373,0	0,86
CeZrO_2 (P)	182,7	100,8	283,6	1,81

Os resultados apresentados na Tabela 4.6 mostram que os óxidos exibiram resultados de acidez bem distintos, tanto em relação à concentração de sítios quanto na distribuição dos mesmos. Nota-se que o óxido CeO_2 (F) apresentou menor acidez total (225,2 $\mu\text{mol/g}$), porém com predominância de sítios ácidos Lewis. Já os óxidos CeO_2 (P) e CeZrO_2 (P) apresentaram valores de acidez total muito próximos, 297,2 e 283,6 $\mu\text{mol/g}$, contudo, o óxido CeZrO_2 (P) apresentou maior acidez de Lewis, enquanto o CeO_2 (P) exibiu concentrações de sítios ácidos de Lewis e Brönsted equivalentes. O óxido CeO_2 (H) foi o catalisador mais ácido, 373 $\mu\text{mol/g}$. Este óxido apresentou um alto teor de sítios de Brönsted. Estes resultados de acidez total mostraram-se condizentes com os apresentados na literatura (Khaodee *et al.*, 2009; Khaodee *et al.*, 2007).

4.1.6.2 Dessorção à temperatura programada usando CO_2 como molécula sonda (TPD- CO_2)

Com o intuito de obter informação sobre a basicidade dos óxidos de cério sintetizados neste trabalho, foram realizadas análises de dessorção à temperatura programada usando CO_2 como molécula sonda (TPD- CO_2). A Figura 4.8 exibe os perfis de dessorção de CO_2 para os óxidos: (a) CeO_2 (P), (b) CeO_2 (H), (c) CeO_2 (H) e (d) CeZrO_2 .

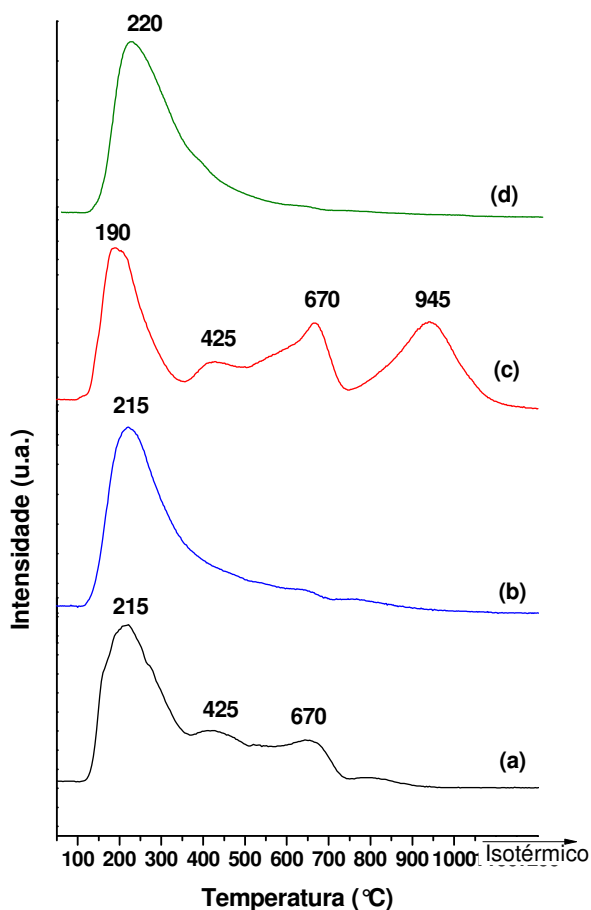


Figura 4.8 – Perfis das análises de TPD de CO_2 dos óxidos de cério: (a) CeO_2 (P), (b) CeO_2 (F), (c) CeO_2 (H) e (d) CeZrO_2 .

Nota-se que os óxidos CeO_2 (F) e CeZrO_2 (P) exibem perfis de dessorção semelhantes, apresentando um único pico de dessorção em 220°C , com maior intensidade em torno de 200°C . Os perfis de dessorção indicam que estes óxidos possuem grande concentração de sítios fracos a moderados e uma pequena quantidade de sítios fortes. Já os perfis de dessorção dos óxidos CeO_2 (H) e CeO_2 (P) também apresentam sítios um intenso pico de dessorção em torno de 200°C , atribuído a presença de sítios básicos fracos. Outros picos de dessorção de menor intensidade foram observados em 425°C , que deve ser conferido aos sítios básicos de força moderada, a 670°C que associados à presença de sítios básicos fortes e acima de 800°C característicos de sítios básicos muito fortes (Istadi e Amin, 2006; Appel *et al.*, 1998).

Na Tabela 4.7 estão apresentadas as concentrações de sítios básicos para cada óxido.

Tabela 4.7 – Medida da basicidade dos óxidos de cério simples e dopado com zircônio.

Catalisador	Basicidade ($\mu\text{mol/g}$)
CeO₂ (P)	125,7
CeO₂ (H)	137,8
CeO₂ (F)	150,5
CeZrO₂ (P)	171,0

Os resultados apresentados na Tabela 4.7 mostram que o óxido misto CeZrO₂ (P) e o óxido simples CeO₂ (F) foram os catalisadores com maior concentração de sítios básicos, 171 e 150 $\mu\text{mol/g}$, respectivamente. Também pode-se verificar que estes catalisadores apresentaram somente sítios básicos fracos. Já os óxidos simples CeO₂ (P) e CeO₂ (H) apresentaram menor basicidade, 125,7 e 137,5 $\mu\text{mol/g}$. Entretanto, estes dois óxidos além de possuírem sítios básicos fracos, também apresentaram sítios de força intermediária e sítios fortes. Resultados semelhantes foram observados por Mishra *et al.* (2006) e Khaodee *et al.* (2007).

Os resultados apresentados na Figura 4.8 e na Tabela 4.7 mostram que os métodos de preparo afetaram a concentração e a força dos sítios básicos dos óxidos estudados. Como a basicidade está relacionada com a presença de defeitos estruturais, os quais são responsáveis pela formação de sítios básicos coordenadamente insaturados (ânions O²⁻) com alta capacidade de doação de elétrons (Zecchina *et al.*, 1998). As condições de preparo, a quais estes óxidos foram submetidos em na etapa de síntese, possibilitaram a formação de óxidos com diferentes características básicas.

4.1.7 Capacidade de armazenamento de oxigênio (OSC)

Os resultados das análises de OSC estão apresentados na Tabela 4.8. Nota-se que os valores das medidas OSC dos óxidos simples apresentam valores distintos, mostrando que o CeO₂ (H) possui o maior consumo de oxigênio (495 μmol de O₂/g), seguido pelos óxidos CeO₂ (F) (395 μmol de O₂/g) e CeO₂ (P) (288 μmol de O₂/g). Como a OSC é fortemente relacionada com a presença de defeitos, principalmente vacâncias de oxigênio (Fornasiero *et al.*, 1995) e aos planos cristalinos expostos na superfície dos óxidos (Mai *et al.*, 2005). Estes resultados de maior consumo de oxigênio para os óxidos CeO₂ (H) e CeO₂ (F) em relação ao CeO₂

(P), podem ser atribuídos ao tratamento hidrotérmico que estes óxidos foram submetidos, pois de acordo com Tana (2009), Zhou (2007) e Mai (2005), óxidos de cério preparados nestas condições apresentam alta densidade de defeitos e planos cristalográficos expostos com menor energia de formação de vacâncias de oxigênio ((110) < (100) < (111)).

Tabela 4.8 – Resultados das análises de capacidade de armazenamento de oxigênio (OSC) dos óxidos de cério simples e dopado com zircônio.

Catalisador	OSC ($\mu\text{mol de O}_2/\text{g}$)
CeO ₂ (P)	288
CeO ₂ (F)	395
CeO ₂ (H)	498
CeZrO ₂ (P)	594

Já o óxido misto CeZrO₂ apresenta um aumento significativo na capacidade de armazenamento de oxigênio (594 $\mu\text{mol de O}_2/\text{g}$). Este resultado foi atribuído ao aumento do número de vacâncias de oxigênio geradas, devido à incorporação de cátions Zr⁴⁺ na rede cristalina do CeO₂, como foi observado por (Mattos *et al.*, 2002; Hori *et al.*, 1998).

Estes resultados estão condizentes dos os resultados de EPR, DRX e Raman, os quais mostram óxidos com diferentes quantidades de defeitos, especialmente vacâncias de oxigênio. Entretanto, não foi possível a realização de análises de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM) para verificar a exposição dos planos cristalográficos preferenciais.

4.2 Testes de Atividade Catalítica

4.2.1 Verificação da ausência de efeitos difusivos

Inicialmente foram realizados testes catalíticos para estabelecer condições de trabalho com ausência de efeitos de resistência difusional, isto é, as condições em que o sistema opera sob regime cinético.

Para isso, testes catalíticos foram realizados variando a vazão volumétrica, porém mantendo o tempo de residência W/F (massa de catalisador/vazão volumétrica) constante, em 0,067 g_{cat}.min.mL⁻¹. Para esses ensaios, utilizou-se o catalisador

CeO₂ (P) nas seguintes condições: 425 °C, 50 atm e razão CO/H₂ igual a 1. Na Figura 4.9 estão apresentados os resultados de conversão em função do tempo para os testes de avaliação de efeitos de resistência difusional para o catalisador CeO₂ (P).

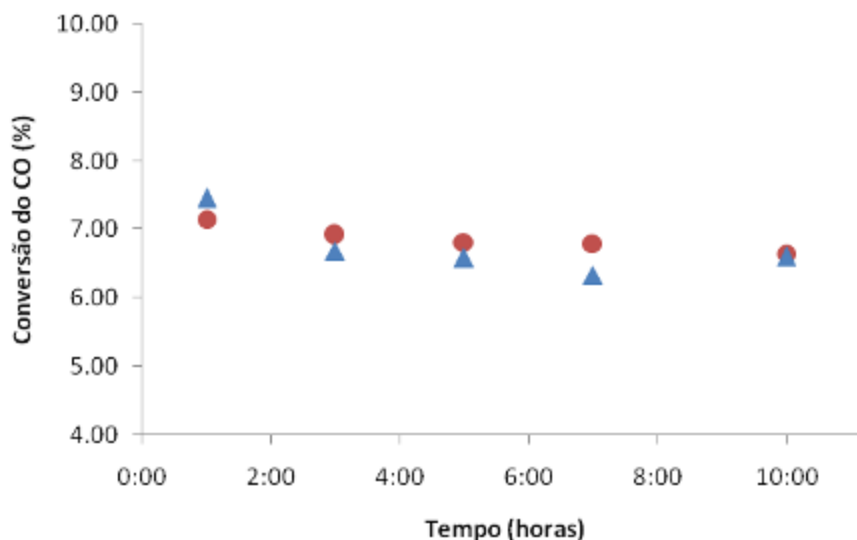


Figura 4.9 – Conversão do CO em função do tempo para testes realizados para o catalisador CeO₂ (P) sob distintas vazões volumétricas (▲) 15 mL/min, (●) 30 mL/min. Condições: 425 °C, 50 atm, CO:H₂ = 1 e W/F de 0,067 g_{cat}·min·mL⁻¹.

Os resultados apresentados na Figura 4.9 mostram que o aumento da vazão volumétrica não provocou alteração na conversão do monóxido de carbono, pois os perfis dos valores de conversão nos dois testes catalíticos permaneceram semelhantes durante o decorrer da reação. Este resultado indica que nestas condições a velocidade de reação não é limitada por efeitos de transferência de massa, pois mesmo com a variação da vazão volumétrica do gás de síntese (sob o mesmo tempo de residência), não houve uma alteração significativa na conversão, isto é, nestas duas condições o sistema opera em regime cinético-químico.

4.2.2 Efeito da Temperatura

A avaliação da atividade catalítica de todos os óxidos simples e do óxido misto foi realizada em três temperaturas (400, 425 e 450 °C) a 50 atm e tempo de residência (W/F) de gás de síntese (CO:H₂ = 1) de 0,067 g_{cat}·min·mL⁻¹. Os resultados estão apresentados na Tabela 4.9 e nas Figuras 4.10 a 4.14.

Tabela 4.9 – Resultados dos testes catalíticos dos óxidos de cério simples e misto nas temperaturas de 400, 425 a 450 °C e tempo de residência (W/F) de 0,067 g_{cat}.min.mL⁻¹.

Temperatura (°C)	400				425				450			
Catalisadores de CeO ₂	(P)	(F)	(H)	CeZrO ₂	(P)	(F)	(H)	CeZrO ₂	(P)	(F)	(H)	CeZrO ₂
Conversão (%)	3,89	4,49	5,56	5,26	6,73	6,90	9,17	7,85	11,31	10,62	14,64	11,29
Seletividade Total												
Hydrocarbonetos	32,53	28,52	34,08	30,24	39,23	35,45	43,47	36,75	40,54	40,60	48,28	40,54
CO ₂	66,51	70,70	65,92	69,76	60,02	64,55	56,53	63,25	53,59	59,37	51,72	59,46
Seletividade entre os hidrocarbonetos												
Metano	48,79	31,59	49,15	20,54	45,10	33,82	51,79	21,95	44,60	35,45	54,04	23,50
Etano	5,91	3,33	9,57	2,36	6,56	4,26	11,42	3,27	7,89	5,54	12,92	4,31
Eteno	1,43	2,62	2,02	1,23	1,43	2,62	1,74	1,35	1,15	2,55	1,68	1,57
Propano	3,63	4,48	3,55	2,42	6,04	7,99	5,12	4,96	9,33	11,32	6,87	8,91
Propeno	1,96	3,25	2,55	1,81	2,30	4,15	2,43	2,01	2,56	4,52	2,37	2,48
C ₄	19,64	35,31	22,98	40,90	20,55	28,82	19,48	41,21	19,49	25,71	16,54	39,12
Isobutano	8,06	6,69	3,10	4,69	9,02	9,89	3,39	6,10	8,60	11,58	3,82	7,76
Isobuteno	8,91	20,27	17,20	32,95	8,40	14,10	13,26	31,10	7,67	10,70	9,84	26,93
C ₅₊	18,65	19,43	10,18	30,74	18,02	18,35	8,02	16,19	14,99	14,90	5,58	20,10
Seletividade entre os hidrocarbonetos C₄												
iso-C ₄	86,43	76,34	88,33	92,04	84,77	83,24	85,47	90,27	83,54	86,66	82,57	88,67
Isobutano	41,06	18,95	13,50	11,47	43,87	34,31	17,40	14,81	44,16	45,04	23,10	19,83
Isobuteno	45,37	57,40	74,83	80,58	40,90	48,93	68,06	75,46	39,38	41,62	59,47	68,84
Razão eno/ano ⁽¹⁾	1,11	3,03	5,54	7,03	0,93	1,43	3,91	5,09	0,89	0,92	2,57	3,47

(1) – Razão entre as seletividades a isobuteno em relação à isobutano.

Para melhor visualizar o efeito da temperatura na atividade catalítica dos óxidos de cério, os resultados de conversão e de seletividade a hidrocarbonetos e CO₂ foram plotados contra a temperatura de reação no gráfico mostrado na Figura 4.10.

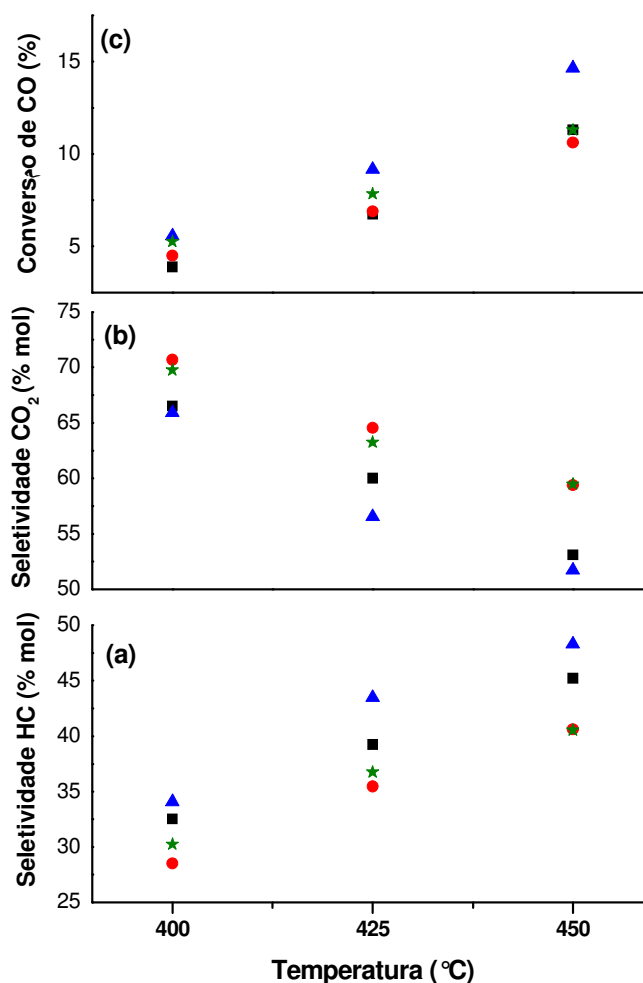


Figura 4.10 – Efeito da temperatura na seletividade a hidrocarbonetos (a), seletividade a CO₂ (b) e conversão do CO (c) para os catalisadores: (■) CeO₂ (P), (●) CeO₂ (F), (▲) CeO₂ (H) e (★) CeZrO₂ (P). Condição de reação: 400 a 450 °C, 50 atm, W/F = 0,067 g_{cat}·min·mL⁻¹ e H₂:CO=1

Analisando a Figura 4.10 nota-se que todos os catalisadores comportam-se de maneira semelhante frente ao aumento de temperatura quanto a conversão e a formação de CO₂ e hidrocarbonetos. Pode-se observar que a conversão e a formação de hidrocarbonetos aumentam com a elevação da temperatura em torno de 25-42% e 114-190%, respectivamente. Entretanto, a produção de CO₂ sofreu uma redução na faixa de 14-22% à medida que a temperatura foi elevada. Estes resultados estão de acordo com resultados obtidos por Zhu (2008), Li (2002) e Maruya (1994) para isossíntese utilizando óxidos de ZrO₂ e CeO₂ puros e dopados.

A elevação da temperatura melhora a conversão do CO devido o aumento da ativação dos reagentes na superfície dos catalisadores favorecendo a formação de intermediários responsáveis etapa de crescimento de cadeia, e deste modo, promovendo a formação de hidrocarbonetos, e conseqüentemente, reduzindo a formação de CO₂ (Zhu e He, 2008; Maruya *et al.*, 1994).

Em seguida nas Figuras 4.11 a 4.14 são apresentados os gráficos de seletividade para os diferentes hidrocarbonetos formados nas reações de hidrogenação do CO nas temperaturas de 400, 425 e 450 °C para cada catalisador. Na Figura 4.11 estão exibidos os resultados do óxido de cério (CeO₂ (P)). Verifica-se que em todas as temperaturas o metano foi produto em maior quantidade (~ 45%), seguido de hidrocarbonetos C₄ (~ 20%) e C₅₊ (~ 18%). Entretanto, os outros hidrocarbonetos C₂ e C₃ foram formados em menor quantidade, em torno de 12% a 400 °C. Pode-se observar que o aumento da temperatura favoreceu um pequeno aumento da formação de etano e propano.

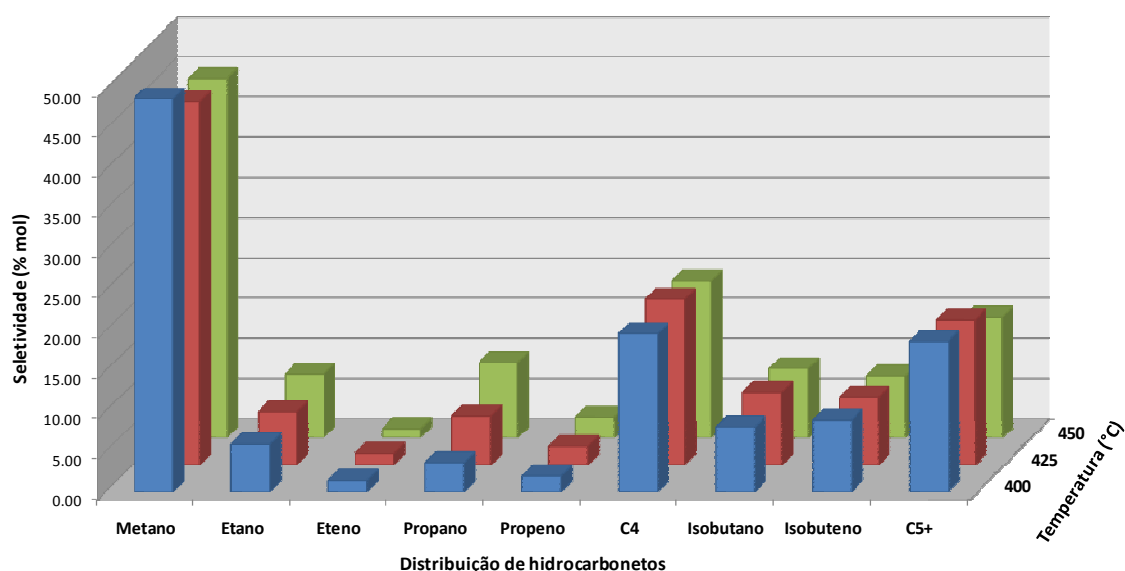


Figura 4.11 – Efeito da temperatura na seletividade entre os hidrocarbonetos para o catalisador CeO₂ (P). Condição de reação: 400 a 450 °C, 50 atm, W/F = 0,067 g_{cat}.min.mL⁻¹ e H₂:CO=1

A seletividade entre os hidrocarbonetos para reação utilizando o óxido CeO₂ (F) está apresentada na Figura 4.12. Pode-se observar no gráfico que este catalisador foi seletivo a metano, porém bem menor do que o óxido CeO₂ (P). No entanto, este catalisador apresentou alta seletividade para hidrocarbonetos C₄ e C₅, principalmente isobutano e isobuteno. O aumento da temperatura leva a uma maior formação de metano e C₂-C₃ (tanto parafínicos quanto olefínicos), especialmente propano, enquanto que ocorre uma redução da seletividade para hidrocarbonetos C₄ e C₅₊,

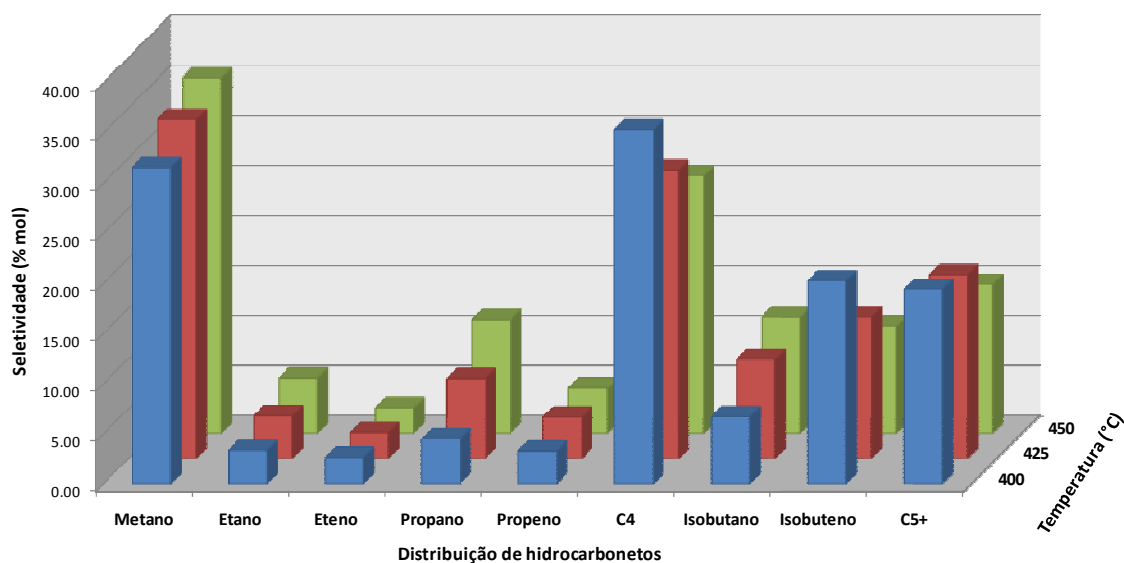


Figura 4.12 – Efeito da temperatura na seletividade entre os hidrocarbonetos para o catalisador CeO₂ (F). Condição de reação: 400 a 450 °C, 50 atm, W/F = 0,067 g_{cat}.min.mL⁻¹ e H₂:CO=1

A Figura 4.13 mostra os resultados de seletividade entre os hidrocarbonetos dos testes catalíticos com o óxido CeO₂ (H). Semelhantemente ao CeO₂ (P), este catalisador foi altamente seletivo a metano. Também mostrou-se bem seletivo a isobuteno. Este óxido foi o que apresentou a menor formação de hidrocarbonetos C₅₊. Pode-se verificar que este óxido possui uma alta capacidade de hidrogenação devido a sua alta seletividade a metano (~50%) e etano (~10), e por hidrogenar facilmente os as espécies carbônicas adsorvidas, a formação de hidrocarbonetos de cadeia maior foi desfavorecida. Porém, a maior parte das espécies que de cadeia carbônica maior foram hidrocarbonetos C₄.

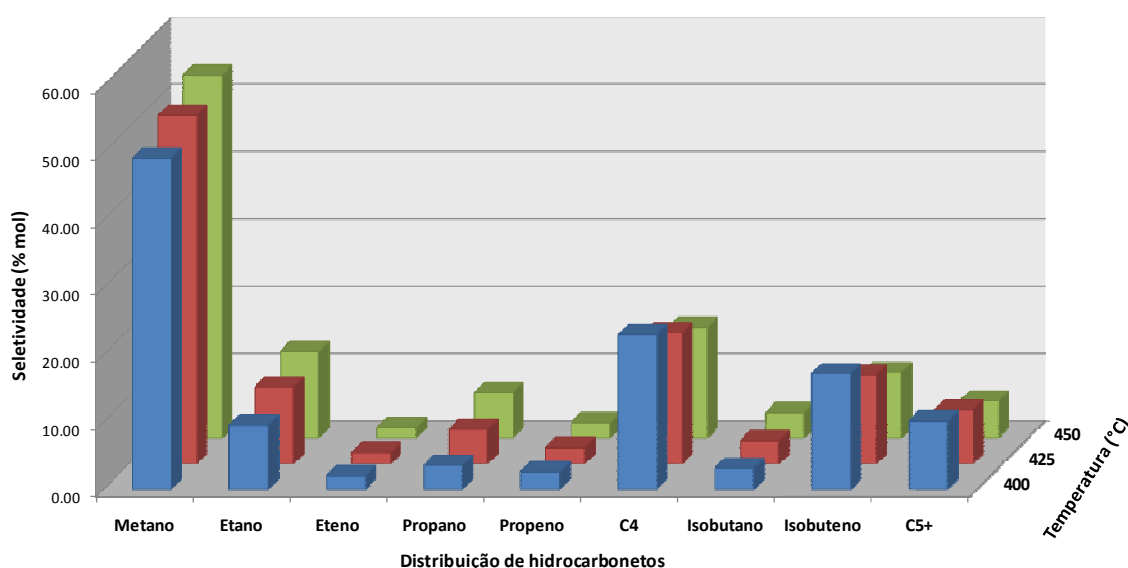


Figura 4.13 – Efeito da temperatura na seletividade entre os hidrocarbonetos para o catalisador CeO₂ (H). Condição de reação: 400 a 450 °C, 50 atm, W/F = 0,067 g_{cat}.min.mL⁻¹ e H₂:CO=1

O catalisador CeZrO_2 (Figura 4.14) mostrou uma alta seletividade a hidrocarbonetos C_4 , especialmente para isobuteno, cujo teor ficou acima de todos os outros hidrocarbonetos. A seletividade a metano, C_2 e C_3 foi baixa, principalmente quando comparado aos outros catalisadores, mesmo a 450°C . Os resultados mostram que neste catalisador o crescimento de cadeia carbônica é facilitado, pois cerca de 60 a 70% dos hidrocarbonetos contem 4 ou 5 átomos de carbono. Semelhantemente aos outros catalisadores o aumento da temperatura também favoreceu a formação de hidrocarbonetos parafínicos.

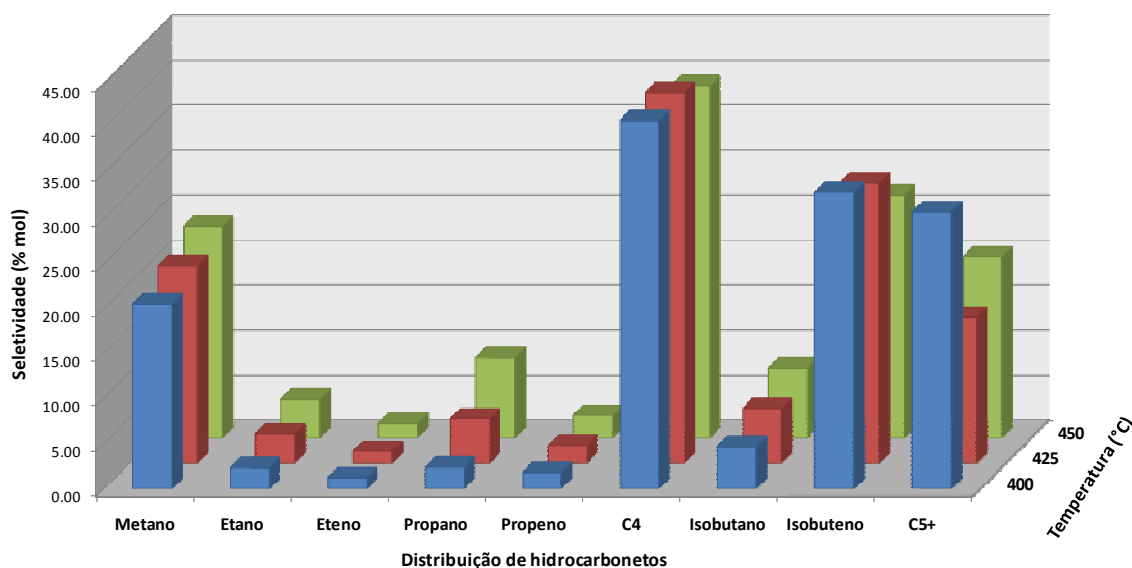
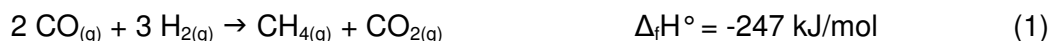
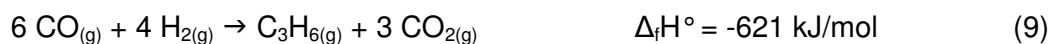


Figura 4.14 – Efeito da temperatura na seletividade entre os hidrocarbonetos para o catalisador CeZrO_2 . Condição de reação: 400 a 450°C , 50 atm, $W/F = 0,067 \text{ g}_{\text{cat}} \cdot \text{min} \cdot \text{mL}^{-1}$ e $\text{H}_2:\text{CO}=1$.

Os resultados dos testes catalíticos nas temperaturas de 400, 425, e 450°C (Tabela 4.8 e Figuras 4.10 a 4.14) mostraram que, de modo geral, os catalisadores se tornaram mais ativos a temperaturas mais altas, como pode-se notar pelo aumento na conversão do CO, o que pode ser atribuído a fatores cinéticos, pois termodinamicamente as reações de hidrogenação do CO são desfavorecidas a temperaturas mais elevadas por serem altamente exotérmicas, principalmente as de formação de isobuteno e isobutano (Zhu e He, 2008) (reações 11-14) como pode-se observar a seguir:

- Reações de hidrogenação do CO





A redução na seletividade a CO_2 pode ser atribuída a uma diminuição da formação de CO_2 via a reação de deslocamento d'água, a qual é favorecida com a redução da temperatura por ser reversível e exotérmica (Duarte De Farias *et al.*, 2008).

- Reação de deslocamento d'água



O aumento da temperatura promoveu a hidrogenação do CO, aumentando principalmente a formação de hidrocarbonetos parafínicos, devido ao favorecimento da dissociação dos reagentes (H_2 e CO) na superfície dos catalisadores, e deste modo, facilitando a hidrogenação das espécies de CO adsorvido (Andersson *et al.*, 2008; Dai e Yu, 2008; Arai *et al.*, 1993).

4.3 Discussão dos Resultados

Com o intuito de tentar compreender o desempenho para a reação de isosíntese dos óxidos de cério usados neste trabalho, procurou-se correlacionar as propriedades texturais, cristalográficas e físico-químicas com a atividade catalítica.

Na Tabela 4.10 estão mostrados as medida de área superficial (método BET) juntamente com os resultados dos testes catalíticos de conversão, seletividade a hidrocarbonetos e seletividade a isobuteno e isobutano entre os hidrocarbonetos C_4 .

Tabela 4.10 – Relação entre a atividade catalítica com a área superficial (BET) dos óxidos de cério simples e misto. Condição de reação: 400 °C, 50 atm, W/F = 0,067 g_{cat}.min.mL⁻¹ e H₂:CO=1

Catalisador	Área superficial (m ² /g)	Conversão de CO (%)	Seletividade a iso-C ₄ (% mol)
CeO ₂ (H)	45	5,56	20,30
CeO ₂ (P)	71	3,89	16,97
CeO ₂ (F)	128	4,49	26,29
CeZrO ₂	102	5,26	37,64

Analisando os resultados apresentados na Tabela 4.10, nota-se que embora as áreas superficiais dos catalisadores variaram bastante, porém as conversões de CO praticamente não possuíram diferenças. Já os valores de seletividades a hidrocarbonetos iso-C₄ foram bem distintas. O interessante é que a atividade catalítica destes óxidos não aumentou com o aumento da área superficial, como era esperado, pois era imaginado que quanto maior a área mais sítios ativos estariam disponíveis para a reação. Estes resultados indicam que a atividade catalítica da céria para a isossíntese não é meramente dependente da área, mas da natureza dos sítios ativos presentes nestes catalisadores, pois como pode-se ver Lu *et al.*, (1998) obtiveram resultados semelhantes a estes utilizando óxidos de zircônio com diferentes valores de área superficial. Os autores observaram que os catalisadores com menor área superficial foram mais ativos e seletivos a hidrocarbonetos C₄ do que os de maior área superficial. O melhor desempenho dos catalisadores de menor área foi atribuído à presença de sítios básicos fortes, sítios estes que estão presentes em menor quantidade nos óxidos de maior área.

Diversos autores atribuem o desempenho catalítico para a isossíntese às características ácidas e básicas dos óxidos usados como catalisadores (Khaodee *et al.*, 2009; Li *et al.*, 2002; Su *et al.*, 2000b; Feng *et al.*, 1994; Jackson e Ekerdt, 1990b). No presente trabalho, também se verificou que a acidez e a basicidade são características fundamentais para o desempenho dos catalisadores na reação de isossíntese, especialmente na seletividade a isobuteno.

Para compreender o desempenho dos catalisadores na reação de isossíntese, os resultados dos testes catalíticos na condição de 400 °C, 50 atm e W/F

= 0,067 g_{cat}.min.mL⁻¹, (a melhor condição para a produção de hidrocarbonetos iso-C₄), foram correlacionados com as características ácidas e básicas destes catalisadores.

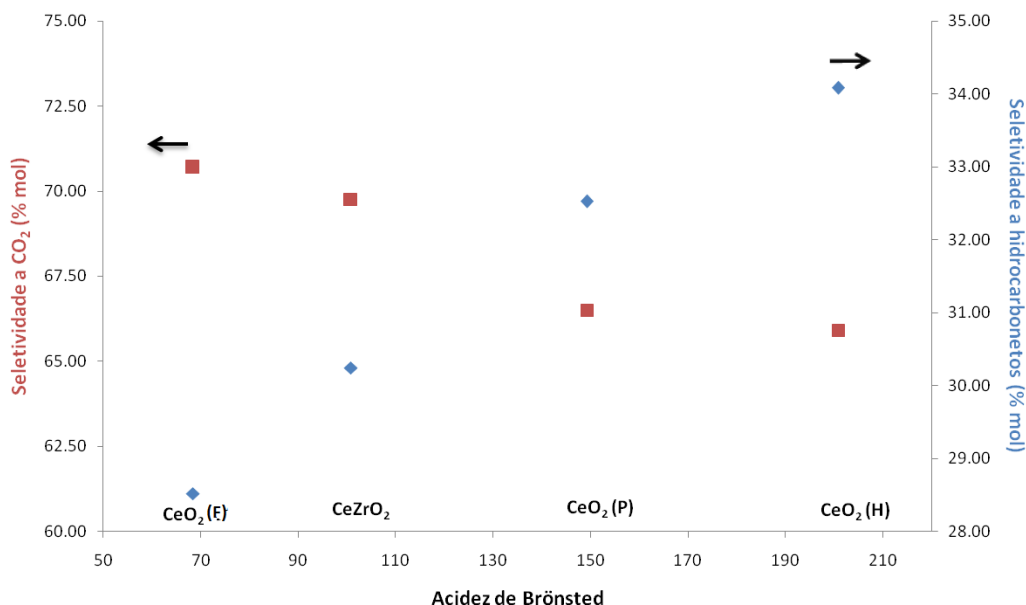


Figura 4.15 – Seletividade a CO₂ e hidrocarbonetos em função da acidez de Brønsted.

Condição de reação: 400 °C, 50 atm, W/F = 0,067 g_{cat}.min.mL⁻¹ e H₂:CO=1

Quando compara-se a acidez de Brønsted com os resultados dos testes catalíticos nota-se que os óxidos que apresentaram maior acidez de Brønsted levaram a uma maior seletividade a hidrocarbonetos e uma redução na formação de CO₂, como pode ser verificado na Figura 4.15, a qual exibe a seletividade para hidrocarbonetos e CO₂ em função da acidez de Brønsted dos óxidos de cério estudados neste trabalho.

A Figura 4.16 apresenta o efeito da acidez de Brønsted na seletividade a hidrocarbonetos parafínicos e olefínicos (na faixa de C₂-C₄) e a hidrocarbonetos C₁-C₃ e C₄-C₅₊. Observa-se que os óxidos de menor acidez de Brønsted foram mais seletivos a hidrocarbonetos de cadeia maior (C₄ e C₅₊) e também a hidrocarbonetos olefínicos. Já para os óxidos com maior acidez, este perfil é invertido, pois estes foram mais seletivos a hidrocarbonetos de cadeia menor (C₁-C₃), especialmente metano, e a parafinas.

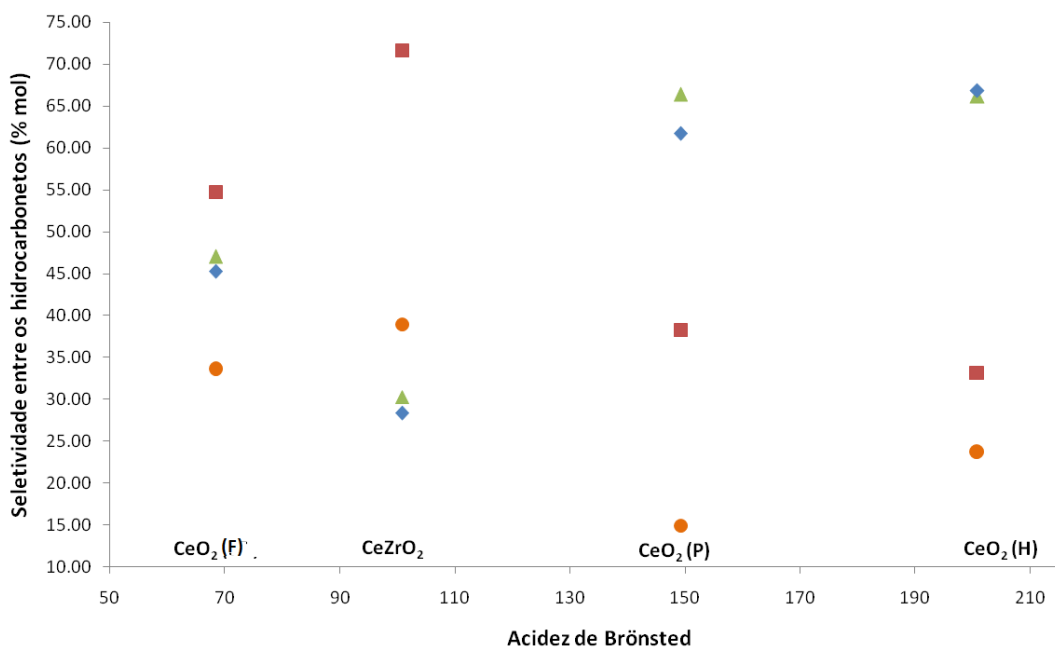


Figura 4.16 – Seletividade a hidrocarbonetos: C₁-C₃ (▲), C₄-C₅₊ (■), parafínicos (◆), olefínicos (●) em função da acidez de Brønsted dos catalisadores. Condição de reação: 400 °C, 50 atm, W/F = 0,067 g_{cat}.min.mL⁻¹ e H₂:CO=1.

A maior produção de hidrocarbonetos, principalmente parafínicos e de menor cadeia (C₁-C₃) para os óxidos que possuem maior concentração de sítios ácidos de Brønsted pode ser atribuída ao favorecimento da reação de hidrogenação. O aumento da acidez de Brønsted, isto é, o aumento da concentração de hidrogênios lábeis (H⁺), os quais podem ser disponibilizados mais facilmente para a hidrogenação das espécies carbônicas adsorvidas aumenta a taxa de hidrogenação, e deste modo reduzindo a formação de CO₂, olefinas e hidrocarbonetos C₄ e C₅₊. (Pokrovski e Bell, 2006; Su *et al.*, 2000b; Calleja *et al.*, 1993).

Os sítios ácidos de Lewis mostraram-se espécies importantes no desempenho dos catalisadores para a reação de isossíntese, especialmente para o favorecimento da formação de isobuteno entre os hidrocarbonetos C₄. Confrontando os resultados dos testes catalíticos e os de acidez de Lewis, verificou-se que a seletividade para isobuteno cresce com o aumento da concentração de sítios ácidos de Lewis, enquanto que a seletividade a isobutano diminui. A relação entre a acidez de Lewis dos óxidos de cério e a seletividade a isobuteno e isobutano entre os hidrocarbonetos C₄ está apresentada na Figura 4.17.

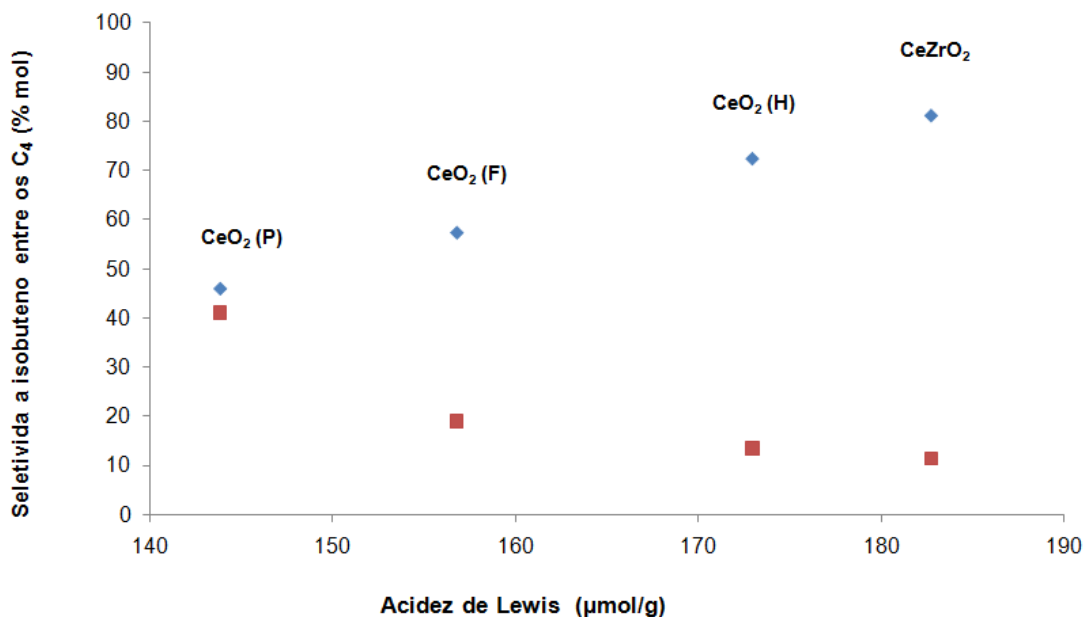


Figura 4.17 – Seletividade a isobutano (■) e isobuteno (◆) entre os hidrocarbonetos C₄ em da acidez de Lewis. Condição de reação: 400°C, 50 atm, W/F = 0,067 g_{cat}.min.mL⁻¹ e H₂:CO=1

Esta maior formação de isobuteno para os catalisadores com maior quantidade de sítios ácidos de Lewis, pode ser conferida a promoção da reação de condensação entre as espécies η^3 -enolatos lineares e metóxidos adsorvidas. De de acordo com Jackson *et al.*, (1990a), por serem espéciesceptoras de elétrons, os sítios ácidos de Lewis estabilizam os η^3 -enolatos (espécies ricas em elétrons) por um maior tempo até que estes reajam com os metóxidos por meio de uma reação de condensação, formando as espécies C₄. A Figura 4.18 mostra a etapa de formação dos hidrocarbonetos C₄ do mecanismo da reação de Isosíntese proposto por Tseng *et al.*, (1988).

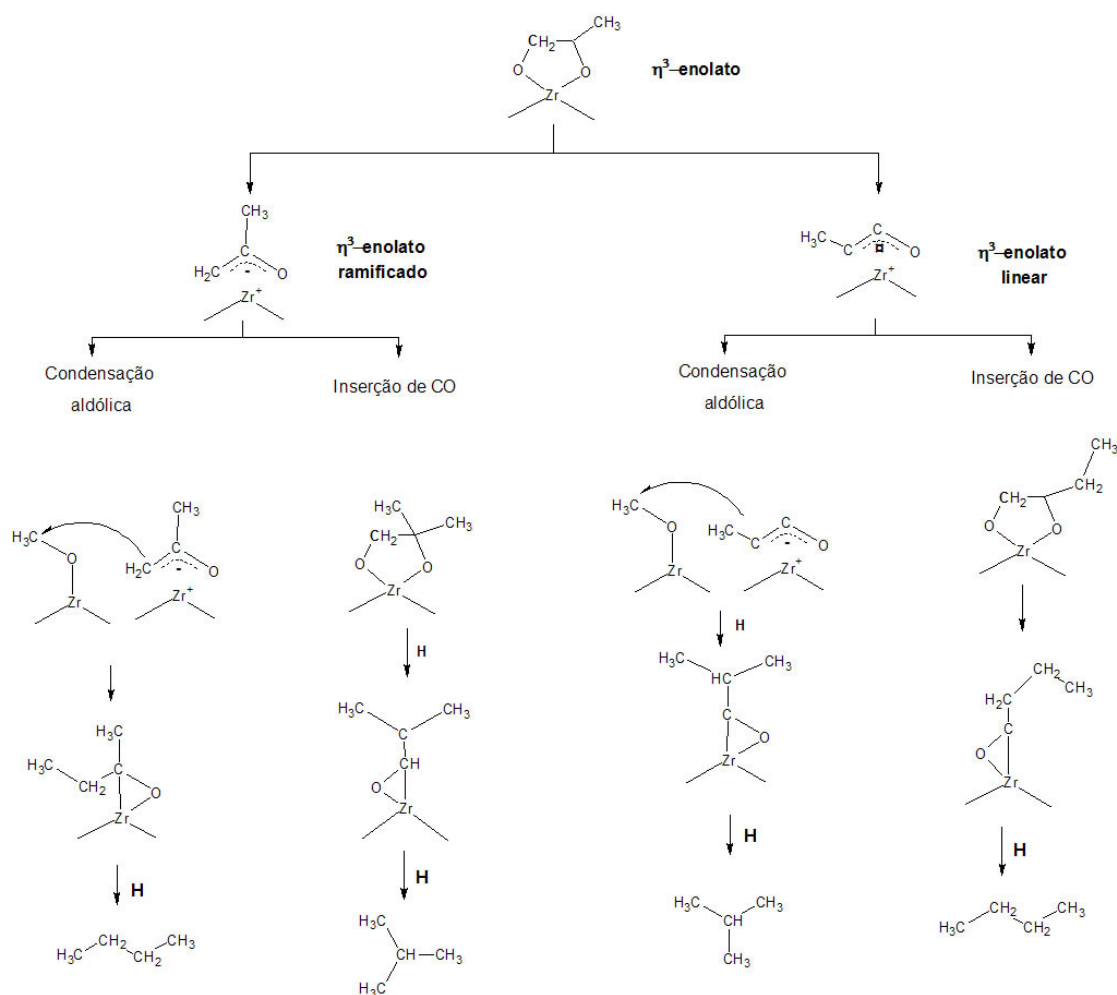


Figura 4.18 – Etapa de formação dos hidrocarbonetos C₄ do mecanismo da reação de Iosíntese proposto por Tseng *et al.*, (1988). (Adaptado de Jacson e Ekerdt (1990b)).

Para que as reações de condensação ocorram, não basta somente a estabilização dos η³-enolatos pelos sítios ácidos de Lewis. Também é necessária a presença de espécies metóxidos para a formação de hidrocarbonetos C₄.

Segundo Silver *et al.*, (1989) e Jacson *et al.*, (1986), as vacâncias de oxigênio são os sítios responsáveis pela formação dos metóxidos. Logo catalisadores com maior concentração de vacâncias de oxigênio devem produzir uma maior quantidade de metóxidos e, conseqüentemente, podem promover as reações de formação de hidrocarbonetos C₄, desde que hajam η³-enolatos disponíveis para as reações de condensação.

A Figura 4.19 exhibe a relação entre a seletividade a isobuteno entre os hidrocarbonetos C₄ em função da intensidade do sinal $g_{\perp} \approx 1,965$ dos espectros de EPR dos catalisadores.

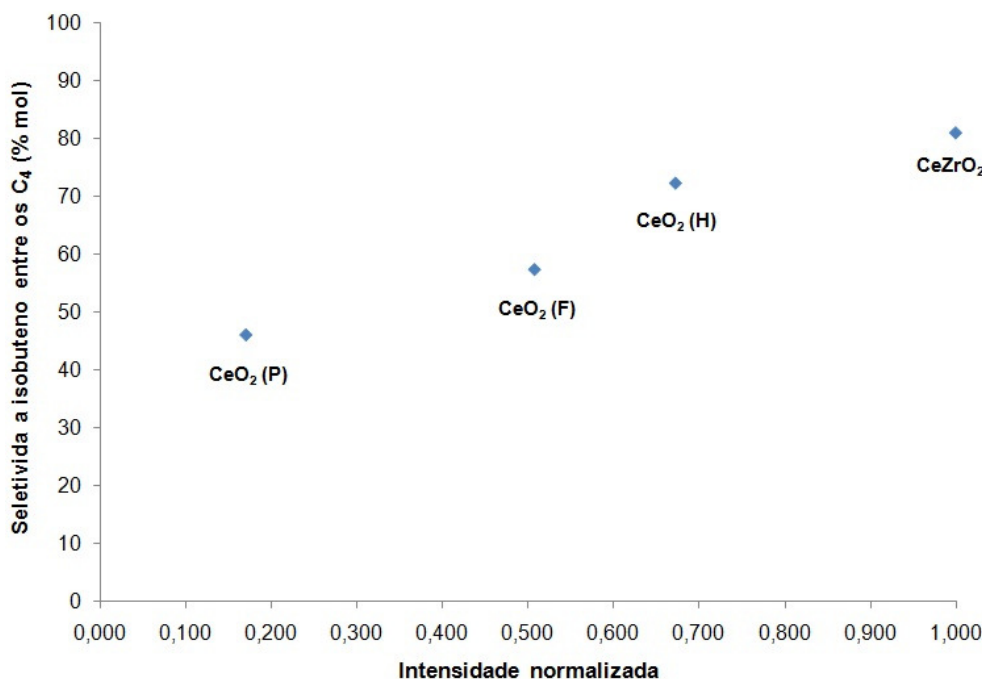


Figura 4.19 – Seletividade a isobuteno entre os hidrocarbonetos C₄ em função da intensidade normalizada do sinal $g_{\perp} \approx 1,965$ dos espectros de EPR. Condição de reação: 400 °C, 50 atm, $W/F = 0,067 \text{ g}_{\text{cat}} \cdot \text{min} \cdot \text{mL}^{-1}$ e $\text{H}_2:\text{CO}=1$

Já que a intensidade do sinal $g_{\perp} \approx 1,965$ é associada a concentração de cátions Ce^{3+} , então pode-se verificar na Figura 4.19 que a seletividade a isobuteno aumenta no sentido dos catalisadores que possuem maior concentração de espécies Ce^{3+} . Como a presença de cátions Ce^{3+} é associada à formação de vacâncias de oxigênio, então pode-se constatar que o aumento da quantidade de vacâncias de oxigênio promoveu a seletividade a isobuteno entre os hidrocarbonetos C₄. Resultados semelhantes foram verificados por Khaodee *et. al.* (2009) e Khaodee *et. al.* (2008).

Estes resultados são corroborados com os resultados de capacidade de armazenamento de oxigênio (OSC), pois como mostra a Figura 4.20, com o aumento da OSC, isto é, do número de vacâncias de oxigênio, há uma elevação na seletividade a isobuteno entre os hidrocarbonetos C₄.

Como a reação de condensação aldólica entre os η^3 -enolatos lineares e os metóxidos apresenta-se com um segundo mecanismo de formação de reação para a formação de isobutano e isobuteno. Então, para que este mecanismo possa ser favorecido, o catalisador deve possuir a capacidade de produzir uma quantidade de metóxidos suficientes para reagir com os η^3 -enolatos lineares presentes na superfície do catalisador, formando hidrocarbonetos iso-C₄, e deste modo, evitando a formação de hidrocarbonetos C₄ lineares pela reação entre η^3 -enolatos lineares e o monóxido de carbono via um mecanismo de inserção de CO (Figura 4.18). Como as vacâncias de

oxigênio são sítios responsáveis pela formação de metóxidos, (Jackson e Ekerdt, 1986), os óxidos com maior concentração de vacâncias de oxigênio são capazes de formar muito mais metóxidos, e desta forma, favorecer as reações de condensação, promovendo uma maior produção de hidrocarbonetos isobuteno, como mostram as Figuras 4.19 e 4.20.

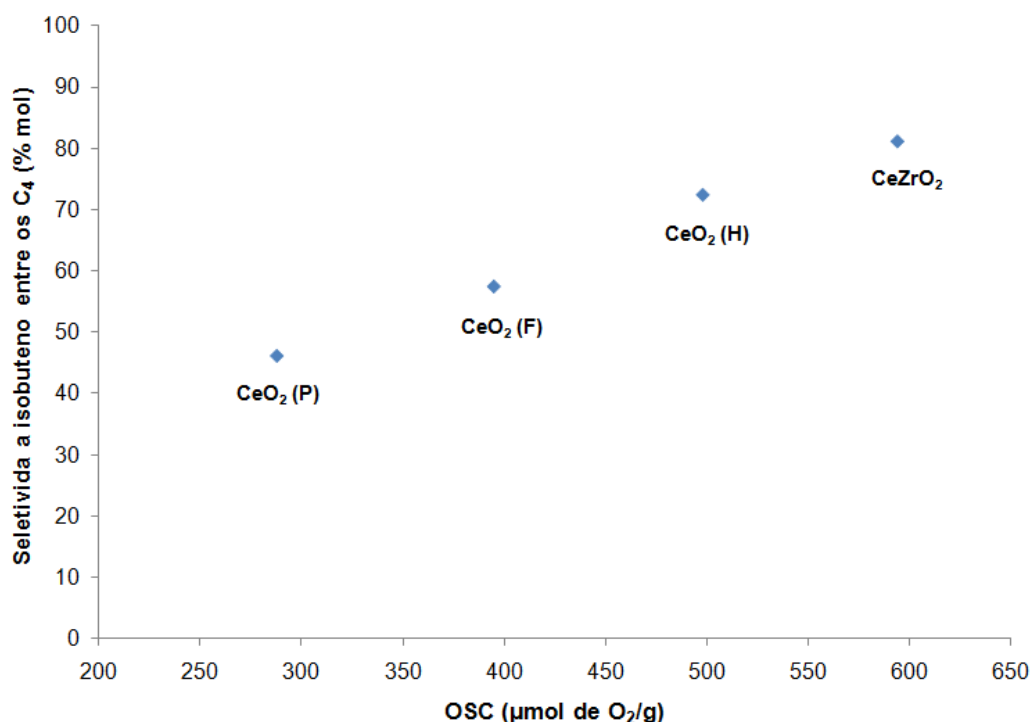


Figura 4.20 – Seletividade entre os hidrocarbonetos C₄ em função da OSC dos óxidos.

Seletividade entre os hidrocarbonetos a C₄ (■), Isobutano (▲) e isobuteno (◆). Condição de reação: 400 °C, 50 atm, W/F = 0,067 g_{cat}.min.mL⁻¹ e H₂:CO=1

Estes resultados indicam que o aumento da seletividade a isobuteno entre os hidrocarbonetos C₄ se deu em função do favorecimento das reações de condensação entre os η³-enolatos lineares e os metóxidos, pois o aumento da acidez de Lewis contribuiu para a estabilização dos enolatos, enquanto que uma maior quantidade de metóxidos foi formada devido ao maior número de vacâncias de oxigênio.

A Figura 4.21 mostra a seletividade dos hidrocarbonetos quanto ao número de carbonos (metano, C₂-C₃, C₄) e a seletividade a olefinas e parafinas em função da basicidade dos catalisadores. Pode-se notar que a elevação da concentração de sítios básicos nos óxidos reduziu a formação de metano e hidrocarbonetos C₂-C₃, além de reduzir a seletividade a parafinas. Em contrapartida, houve um aumento da seletividade a hidrocarbonetos C₄ e também das olefinas. Estes resultados indicam

que os sítios básicos promovem o crescimento da cadeia carbônica e também a formação de olefinas.

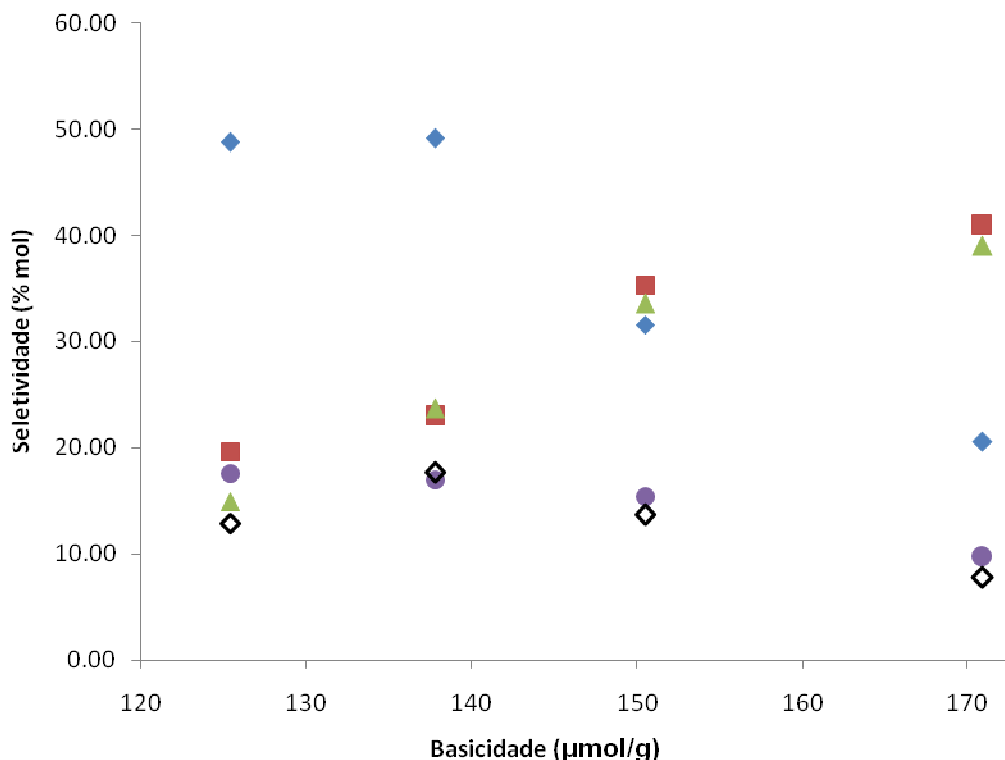


Figura 4.21 – Seletividade a metano (◆), C₂-C₃ (◇), C₄ (■), parafinas (●) e olefinas (▲) em função da basicidade dos catalisadores. Condição de reação: 400 °C, 50 atm, W/F = 0,067 g_{cat}.min.mL⁻¹ e H₂:CO=1.

Os catalisadores com sítios básicos fortes (CeO₂ (P) e CeO₂ (H)) foram mais seletivos a hidrocarbonetos, porém aproximadamente 50% destes hidrocarbonetos são moléculas de metano. No entanto, os catalisadores com sítios básicos fracos produzem menos hidrocarbonetos, mas com maior cadeia carbônica, especialmente C₄.

Segundo Zhang *et al.*, (1994), os sítios básicos promovem a dissociação heterolítica do hidrogênio (H₂) formando hidroxilas, e estas estão envolvidas na formação dos formiatos, os quais são intermediários para a formação de hidrocarbonetos.

Além de favorecer a etapa de crescimento da cadeia carbônica, o aumento da concentração de sítios básicos também contribuiu com a etapa de ramificação beneficiando deste modo a formação de hidrocarbonetos ramificados (iso-C₄), como mostra a Figura 4.22, a qual relaciona a seletividade a hidrocarbonetos C₄ e iso-C₄ com a basicidade dos catalisadores. A basicidade mostrou-se como propriedade preponderante no desempenho catalítico para a isosíntese.

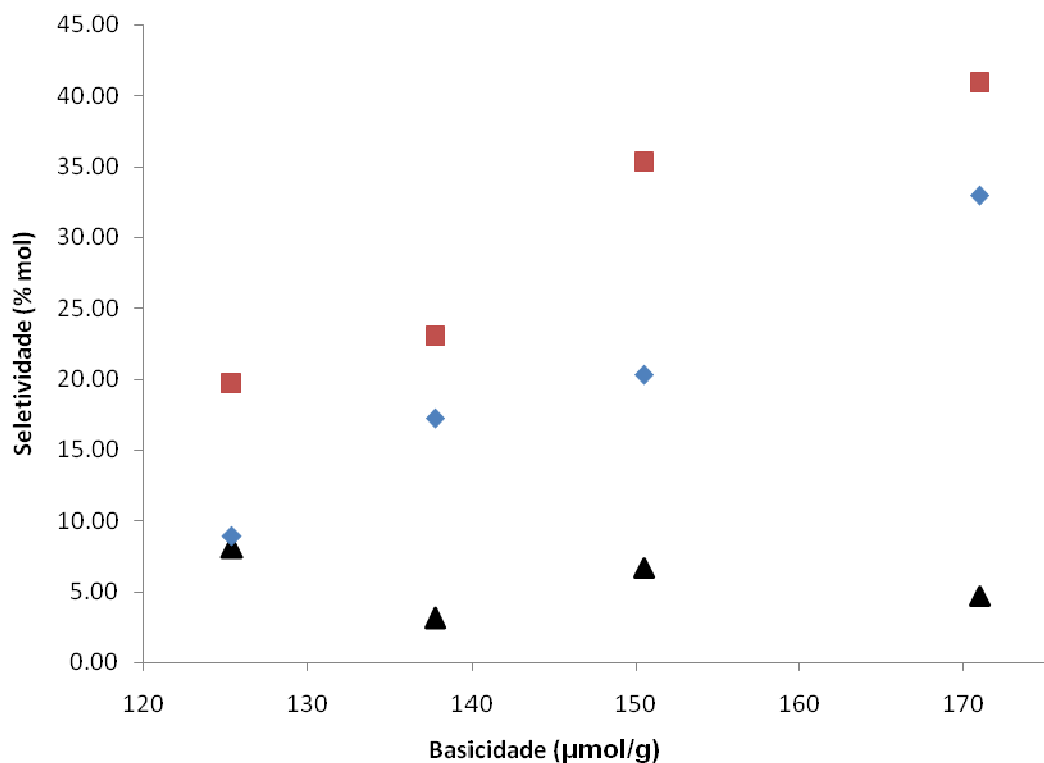


Figura 4.22 – Seletividade entre os hidrocarbonetos C₄ em função da basicidade dos óxidos. Seletividade entre os hidrocarbonetos a C₄ (■), Isobutano (▲) e isobuteno (◆). Condição de reação: 400 °C, 50 atm, W/F = 0,067 g_{cat}.min.mL⁻¹ e H₂:CO=1

Pôde-se verificar que os catalisadores que exibiram um bom desempenho para isosíntese apresentaram um balanço entre as características ácidas e básicas, e de suas propriedades redox, facilidade na formação de vacâncias de oxigenio, pois estas propriedades mostraram-se como fatores chaves para a seletividade a isobuteno e isobutano nas reações de isosíntese.

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES

A realização deste trabalho teve como conclusões:

As metodologias de preparo foram eficientes e reprodutivas para a síntese nanopartículas de óxidos de cério e óxido misto CeZrO_2 com propriedades texturais, cristalinas e físico-químicas distintas.

A partir das análises texturais verificou-se que os óxidos apresentaram valores de área superficial na faixa de 45 a 128 m^2/g . Pôde-se notar os dois óxidos que passaram pelo tratamento hidrotérmicos exibiram os valores extremo de área, sendo o óxido CeO_2 (F) o de maior área superficial, 128 m^2/g e o menor área superficial foi a do óxido CeO_2 (H).

Os valores de tamanho de partículas também foram afetados pelos métodos de síntese. A faixa de tamanho de partícula variou entre 5 e 14 nm, com o óxido misto CeZrO_2 o catalisador com menor tamanho de partícula, 5 nm. Este redução do tamanho de partícula para o CeZrO_2 foi atribuída ao efeito da incorporação de átomos de zircônio na rede da céria, e deste modo, evitando a sinterização das partículas. Já entre os óxidos simples, a ordem foi à seguinte: CeO_2 (F) < CeO_2 (P) < CeO_2 (H).

As análises de espectroscopia Raman mostraram que os métodos de preparo favoreceram a formação de partículas apresentando defeitos, especialmente vacâncias de oxigênio. Está técnica também mostrou-se eficiente como ferramenta para estimar o tamanho de partícula para os óxidos simples de cério.

A técnica de ressonância paramagnética (EPR) juntamente com as análises de capacidade de armazenamento de oxigênio (OSC), mostrou que os óxidos estudados possuem distintos números de vacâncias de oxigênio. Sendo o óxido misto CeZrO_2 o catalisador com maior teor de vacâncias. Este resultados foi devido a tensão entre as ligações originada pela incorporação de cátions Zr^{4+} na rede cristalina do CeO_2 . Já a variação do número de vacâncias de oxigênio geradas nos óxidos simples (CeO_2 (P) < CeO_2 (F) < CeO_2 (H)) foi atribuída ao tratamento hidrotérmico que estes óxidos foram submetidos.

Os resultados das análises de acidez por IV-Py mostraram que os métodos de preparo e a dopagem da céria com zircônio promoveram a formação de óxidos com diferentes características ácidas, tanto em relação a concentração de sítios ácidos quanto ao tipo de sítio (Lewis e Brønsted). Foi verificado que o óxido CeO_2 (F) apresentou menor acidez total (225,2 $\mu\text{mol/g}$), com predominância de sítios ácidos Lewis. Já os óxidos CeO_2 (P) e CeZrO_2 (P) apresentaram valores de acidez total muito

próximos, 297,2 e 283,6 $\mu\text{mol/g}$. O óxido CeZrO_2 (P) apresentou maior acidez de Lewis, enquanto o CeO_2 (P) exibiu concentrações de sítios ácidos de Lewis e Brønsted equivalentes. O óxido CeO_2 (H) foi o catalisador mais ácido, 373 $\mu\text{mol/g}$.

Os métodos de síntese originaram óxidos com números sítios básicos e força básica distintos. O óxido misto CeZrO_2 (P) e o óxido simples CeO_2 (F) apresentaram somente sítios básicos fracos, no entanto, estes catalisadores exibiram maior concentração de sítios básicos, 171 e 150 $\mu\text{mol/g}$, respectivamente. Já os óxidos simples CeO_2 (P) e CeO_2 (H) apresentaram menor basicidade, 125,7 e 137,5 $\mu\text{mol/g}$. Entretanto, estes dois óxidos além de possuírem sítios básicos fracos e também sítios de força intermediária e forte.

Os catalisadores tornaram-se mais efetivos para a produção de hidrocarbonetos a temperaturas mais altas, pois a hidrogenação das espécies de carbono adsorvidas foi facilitada a temperaturas de reação mais elevadas (450 °C), e com isso, aumentando a formação de hidrocarbonetos parafínicos.

Os óxidos CeO_2 (F) e CeZrO_2 foram os catalisadores que apresentaram a maior produção de isobuteno e isobutano e baixa produção de metano. Já os catalisadores CeO_2 (P) e CeO_2 (H) produziram altos teores de metano e baixos de hidrocarbonetos iso-C₄.

A acidez e a basicidade mostraram-se como características fundamentais para o desempenho dos catalisadores na reação de isosíntese, especialmente na seletividade a isobuteno. O balanço entre os sítios ácidos e básicos juntamente com a presença de vacâncias de oxigênio foram vistas como características essenciais para a seletividade a isobuteno.

CAPÍTULO 6

SUGESTÕES

A realização das análises de ressonância paramagnética de elétrons (EPR) com tratamento dos óxidos em condições semelhantes as usadas nas reações para verificar com mais clareza a presença das vacâncias de oxigênio associadas ao cátion Ce^{3+} paramagnéticos, quantificando estes sinais com o uso de padrões.

Estudar a morfologia dos óxidos com o uso da técnica de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM), com o intuito de determinar o arranjo estrutural das partículas, procurando observar os planos superficiais expostos e a presença de defeitos e correlacionar estes dados com os testes de atividade catalítica e as técnicas de caracterização.

Realizar análises de DRIFTS sob pressão para acompanhar a formação dos intermediários, e deste modo, compreender melhor o mecanismo de reação.

Realizar testes catalíticos procurando trabalhar em condições de menor pressão.

Sintetizar catalisadores de óxido cério modificando suas propriedades ácidas e básicas e estudar o efeito destas modificações no desempenho catalítico para a isosíntese.

Estudar o desempenho catalítico para a isosíntese de óxidos de cério, ura zircônio nanoestruturados.

CAPÍTULO 7

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Abiaad, E., Bechara, R., Grimblot, J., *et al.*, 1993, "Preparation and characterization of CeO₂ under an oxidizing atmosphere - thermal-analysis, XPS, and EPR study", ***Chemistry of Materials***, v. 5, n. 6, p.793-797.

Aboukais, A., Zhilinskaya, E. A., Lamonier, J.-F., *et al.*, 2005, "EPR study of ceria-silica and ceria-alumina catalysts: Localization of superoxide radical anions", ***Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects***, v. 260, n. 1-3, p.199-207.

Adamski, A., Djéga-Mariadassou, G. e Sojka, Z., 2007, "Spectroscopic EPR and IR studies of monomeric and dimeric species formed upon adsorption of nitric oxide on Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ and their reactivity with dioxygen", ***Catalysis Today***, v. 119, n. 1-4, p.120-124.

Aguila, G., Guerrero, S., Gracia, F., *et al.*, 2006, "Improvement of the thermal stability of hydrous zirconia by post-synthesis treatment with NaOH and NH₄OH solutions", ***Applied Catalysis A: General***, v. 305, n. 2, p.219-232.

Anderson, J. A., Fergusson, C., Rodríguez-Ramos, I., *et al.*, 2000, "Influence of Si/Zr ratio on the formation of surface acidity in silica-zirconia aerogels", ***Journal of Catalysis***, v. 192, n. 2, p.344-354.

Andersson, M. P., Abild-Pedersen, F., Remediakis, I. N., *et al.*, 2008, "Structure sensitivity of the methanation reaction: H₂-induced CO dissociation on nickel surfaces", ***Journal of Catalysis***, v. 255, n. 1, p.6-19.

Andreeva, D., Nedyalkova, R., Ilieva, L., *et al.*, 2004, "Gold-vanadia catalysts supported on ceria-alumina for complete benzene oxidation", ***Applied Catalysis B-Environmental***, v. 52, n. 3, p.157-165.

Apesteguia, C. R., Derites, B., Miseo, S., *et al.*, 1997, "Catalysts for producing methanol and isobutanol mixtures from synthesis gas", ***Catalysis Letters***, v. 44, n. 1-2, p.1-5.

Appel, L., Eon, J. e Schmal, M., 1998, "The CO₂-CeO₂ interaction and its role in the CeO₂ reactivity", ***Catalysis Letters***, v. 56, n. 4, p.199-202.

Appel, L. G., Frydman, A., Perez, C. A. C., *et al.*, 1995, "XPS Studies on Ce/Al₂O₃ and on Co-Rh/Nb₂O₅ Catalysts", ***physica status solidi (b)***, v. 192, n. 2, p.477-491.

Arai, T., Maruya, K., Domen, K., *et al.*, 1993, "Strongly Adsorbed Species to Form Linear Hydrocarbons over Partially Reduced CeO₂", ***Journal of Catalysis***, v. 141, n. 2, p.533-539.

Atribak, I., Bueno-López, A. e García-García, A., 2008, "Combined removal of diesel soot particulates and NO_x over CeO₂-ZrO₂ mixed oxides", **Journal of Catalysis**, v. 259, n. 1, p.123-132.

Balducci, G., Kaspar, J., Fornasiero, P., *et al.*, 1997, "Computer Simulation Studies of Bulk Reduction and Oxygen Migration in CeO₂-ZrO₂ Solid Solutions", **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 101, n. 10, p.1750-1753.

Barros, G. S. C., 2006, **AGRONEGÓCIO BRASILEIRO: Perspectivas, desafios e uma agenda para seu desenvolvimento**. CEPEA, ESALQ/USP, Piracicaba -SP,

Barzetti, T., Selli, E., Moschetti, D., *et al.*, 1996, "Pyridine and ammonia as probes for FTIR analysis of solid acid catalysts", **Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions**, v. 92, n. 8, p.1401-1407.

Binet, C., Daturi, M. e Lavalley, J.-C., 1999, "IR study of polycrystalline ceria properties in oxidised and reduced states", **Catalysis Today**, v. 50, n. 2, p.207-225.

Bonnetot, B., Rakic, V., Yuzhakova, T., *et al.*, 2008, "Preparation and Characterization of Me₂O₃-CeO₂ (Me = B, Al, Ga, In) Mixed Oxide Catalysts. 2. Preparation by Sol-Gel Method", **Chemistry of Materials**, v. 20, n. 4, p.1585-1596.

Bumajdad, A., Zaki, M. I., Eastoe, J., *et al.*, 2004, "Microemulsion-Based Synthesis of CeO₂ Powders with High Surface Area and High-Temperature Stabilities", **Langmuir**, v. 20, n. 25, p.11223-11233.

Burgess, C. G. V., Everett, D. H. e Nuttall, S., 1989, "ADSORPTION HYSTERESIS IN POROUS MATERIALS", **Pure and Applied Chemistry**, v. 61, n. 11, p.1845-1852.

Calleja, G., Lucas, A., Grieken, R., *et al.*, 1993, "Carbon monoxide hydrogenation over Fe/HZSM-5 catalysts. Effect of SiO₂/Al₂O₃ zeolite ratio", **Catalysis Letters**, v. 18, n. 1, p.65-71.

Campo, B., Santori, G., Petit, C., *et al.*, 2009, "Liquid phase hydrogenation of crotonaldehyde over Au/CeO₂ catalysts", **Applied Catalysis A: General**, v. 359, n. 1-2, p.79-83.

Chagas, C. A. D. J., 2003, **Oxidação Parcial do Propano com Catalisadores óxidos de Vanádio e Cério**. (Mestrado). PEQ/COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 105 p.

Chuah, G. K. e Jaenicke, S., 1997, "The preparation of high surface area zirconia -- Influence of precipitating agent and digestion", **Applied Catalysis A: General**, v. 163, n. 1-2, p.261-273.

Collignon, F. e Poncelet, G., 2001, "Comparative vapor phase synthesis of ETBE from ethanol and isobutene over different acid zeolites", **Journal of Catalysis**, v. 202, n. 1, p.68-77.

Dai, X. e Yu, C., 2008, "Characterization and catalytic performance of CeO₂-Co/SiO₂ catalyst for Fischer-Tropsch synthesis using nitrogen-diluted synthesis gas over a laboratory scale fixed-bed reactor", **Journal of Natural Gas Chemistry**, v. 17, n. 1, p.17-23.

De Lima, S. M., Da Silva, A. M., Da Costa, L. O. O., *et al.*, 2009, "Study of catalyst deactivation and reaction mechanism of steam reforming, partial oxidation, and oxidative steam reforming of ethanol over Co/CeO₂ catalyst", **Journal of Catalysis**, v. 268, n. 2, p.268-281.

Deldari, H., 2005, "Suitable catalysts for hydroisomerization of long-chain normal paraffins", **Applied Catalysis a-General**, v. 293, n., p.1-10.

Donohue, M. D. e Aranovich, G. L., 1998, "Adsorption hysteresis in porous solids", **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 205, n. 1, p.121-130.

Duarte De Farias, A. M., Bargiela, P., Rocha, M. D. G. C., *et al.*, 2008, "Vanadium-promoted Pt/CeO₂ catalyst for water-gas shift reaction", **Journal of Catalysis**, v. 260, n. 1, p.93-102.

Ekerdt, J. G. e Jackson, N. B., 1985, "Hydrogenation of Carbon Oxides over Zirconium Dioxide", **Abstracts of Papers of the American Chemical Society**, v. 189, n. APR-, p.13-COLL.

Emeis, C. A., 1993, "Determination of Integrated Molar Extinction Coefficients for Infrared Absorption Bands of Pyridine Adsorbed on Solid Acid Catalysts", **Journal of Catalysis**, v. 141, n. 2, p.347-354.

Feng, Z. T., Postula, W. S., Erkey, C., *et al.*, 1994, "Selective Formation of Isobutane and Isobutene from Synthesis Gas over Zirconia Catalysts Prepared by a Modified Sol-Gel Method", **Journal of Catalysis**, v. 148, n. 1, p.84-90.

Fornasiero, P., Dimonte, R., Rao, G. R., *et al.*, 1995, "Rh-Loaded CeO₂-ZrO₂ Solid-Solutions as Highly Efficient Oxygen Exchangers: Dependence of the Reduction Behavior and the Oxygen Storage Capacity on the Structural-Properties", **Journal of Catalysis**, v. 151, n. 1, p.168-177.

Geng, C. H., Zhang, F., Gao, Z. X., *et al.*, 2004. Hydroisomerization of n-tetradecane over Pt/SAPO-11 catalyst. In: **Elsevier Science Bv.** 485-491.

Giamello, E., 1998, "Reactive intermediates formed upon electron transfer from the surface of oxide catalysts to adsorbed molecules", **Catalysis Today**, v. 41, n. 1-3, p.239-249.

Goldemberg, J., 2009, "Biomassa e energia", **Química Nova**, v. 32, n. 3, p.582-587.

Graham, G. W., Weber, W. H., Peters, C. R., *et al.*, 1991, "Empirical-method for determining CeO₂-particle size in catalysts by raman-spectroscopy", **Journal of Catalysis**, v. 130, n. 1, p.310-313.

Guerrero, A., Kulbaba, K. e Bochmann, M., 2007, ""Highly reactive" poly(isobutene)s via room temperature polymerization with a new zinc-based initiator system", **Macromolecules**, v. 40, n. 12, p.4124-4126.

Hara, M., Kawamura, M. e Maruya, K., 1997, "Selective isobutene formation in the CO hydrogenation over Cs-doped ZrO₂", **Chemistry Letters**, v., n. 4, p.309-310.

Hernández-Alonso, M. D., Hungría, A. B., Martínez-Arias, A., *et al.*, 2004, "EPR study of the photoassisted formation of radicals on CeO₂ nanoparticles employed for toluene photooxidation", **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 50, n. 3, p.167-175.

Hori, C. E., Permana, H., Ng, K. Y. S., *et al.*, 1998, "Thermal stability of oxygen storage properties in a mixed CeO₂-ZrO₂ system", **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 16, n. 2, p.105-117.

Inoue, M., Sato, K., Nakamura, T., *et al.*, 2000, "Glycothermal synthesis of zirconia-rare earth oxide solid solutions", **Catalysis Letters**, v. 65, n. 1-3, p.79-83.

International Energy Outlook - IEO 2009. Energy Information Administration (EIA). DOE/EIA-0484(2009).

Istadi e Amin, N. A. S., 2006, "Synergistic effect of catalyst basicity and reducibility on performance of ternary CeO₂-based catalyst for CO₂ OCM to C₂ hydrocarbons", **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 259, n. 1-2, p.61-66.

Jackson, N. B. e Ekerdt, J. G., 1986, "Methanol synthesis mechanism over zirconium dioxide", **Journal of Catalysis**, v. 101, n. 1, p.90-102.

Jackson, N. B. e Ekerdt, J. G., 1990a, "Isotope studies of the effect of acid sites on the reactions of C-3 intermediates during isosynthesis over zirconium dioxide and modified zirconium dioxide", **Journal of Catalysis**, v. 126, n. 1, p.46-56.

Jackson, N. B. e Ekerdt, J. G., 1990b, "The surface characteristics required for isosynthesis over zirconium dioxide and modified zirconium dioxide", **Journal of Catalysis**, v. 126, n. 1, p.31-45.

Jimenez, C., Caroff, T., Bartasyte, A., *et al.*, 2009, "Raman study of CeO₂ texture as a buffer layer in the CeO₂/La₂Zr₂O₇/Ni architecture for coated conductors", **Applied Spectroscopy**, v. 63, n. 4, p.401-406.

Karinen, R. S. e Krause, A. O. I., 2006, "New biocomponents from glycerol", **Applied Catalysis a-General**, v. 306, n., p.128-133.

Khaodee, W., Jongsomjit, B., Assabumrungrat, S., *et al.*, 2007, "Investigation of isosynthesis via CO hydrogenation over ZrO₂ and CeO₂ catalysts: Effects of crystallite size, phase composition and acid-base sites", **Catalysis Communications**, v. 8, n. 3, p.548-556.

Khaodee, W., Jongsomjit, B., Praserttham, P., *et al.*, 2008, "Impact of temperature ramping rate during calcination on characteristics of nano-ZrO₂ and its catalytic activity for isosynthesis", **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 280, n. 1-2, p.35-42.

Khaodee, W., Tangchupong, N., Jongsomjit, B., *et al.*, 2009, "A study on isosynthesis via CO hydrogenation over ZrO₂-CeO₂ mixed oxide catalysts", **Catalysis Communications**, v. 10, n. 5, p.494-501.

Kieffer, R., Varela, J. e Deluzarche, A., 1983, "Reaction of carbon-monoxide and hydrogen on rare-earth metal-oxide catalysts", **Journal of the Chemical Society-Chemical Communications**, v., n. 14, p.763-764.

Kim, Y. T., Park, E. D., Lee, H. C., *et al.*, 2009, "Water-gas shift reaction over supported Pt-CeO_x catalysts", **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 90, n. 1-2, p.45-54.

Kosacki, I., Suzuki, T., Anderson, H. U., *et al.*, 2002, "Raman scattering and lattice defects in nanocrystalline CeO₂ thin films", **Solid State Ionics**, v. 149, n. 1-2, p.99-105.

Kunkes, E. L., Soares, R. R., Simonetti, D. A., *et al.*, 2009, "An integrated catalytic approach for the production of hydrogen by glycerol reforming coupled with water-gas shift", **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 90, n. 3-4, p.693-698.

Leofanti, G., Padovan, M., Tozzola, G., *et al.*, 1998, "Surface area and pore texture of catalysts", **Catalysis Today**, v. 41, n. 1-3, p.207-219.

Li, Y. W., He, D. H., Yuan, Y. B., *et al.*, 2002, "Influence of acidic and basic properties of ZrO₂ based catalysts on isosynthesis", ***Fuel***, v. 81, n. 11-12, p.1611-1617.

Li, Y. W., He, D. H., Zhu, Q. M., *et al.*, 2004, "Effects of redox properties and acid-base properties on isosynthesis over ZrO₂-based catalysts", ***Journal of Catalysis***, v. 221, n. 2, p.584-593.

Lide, D. R., 2006, ***Handbook of Chemistry and Physics***. 87 ed. New York: CRC Press Inc., v. 2608 p.

Liu, G., Rodriguez, J. A., Hrbek, J., *et al.*, 2001, "Electronic and chemical properties of Ce_{0.8}Zr_{0.2}O₂ (111) Surfaces: Photoemission, XANES, density-functional, and NO₂ adsorption studies", ***The Journal of Physical Chemistry B***, v. 105, n. 32, p.7762-7770.

Lu, L. H., Hayakawa, T., Ueda, T., *et al.*, 1998, "Dependence of catalytic activity in CO hydrogenation on strong basic sites of ZrO₂ surface", ***Chemistry Letters***, v., n. 1, p.65-66.

Luke, C. L., 1968, "X-ray determination of traces of hafnium in zirconium metal or traces of zirconium in hafnium metal after separation by ion exchange", ***Analytica Chimica Acta***, v. 41, n., p.453-458.

Lv, P., Yuan, Z., Wu, C., *et al.*, 2007, "Bio-syngas production from biomass catalytic gasification", ***Energy Conversion and Management***, v. 48, n. 4, p.1132-1139.

Mai, H.-X., Sun, L.-D., Zhang, Y.-W., *et al.*, 2005, "Shape-selective synthesis and oxygen storage behavior of ceria nanopolyhedra, nanorods, and nanocubes", ***The Journal of Physical Chemistry B***, v. 109, n. 51, p.24380-24385.

Mamontov, E., Egami, T., Brezny, R., *et al.*, 2000, "Lattice defects and oxygen storage capacity of nanocrystalline ceria and ceria-zirconia", ***The Journal of Physical Chemistry B***, v. 104, n. 47, p.11110-11116.

Maruya, K., Inaba, A., Maehashi, T., *et al.*, 1985a, "Branched-Chain Alkene Formation from H₂-Co Reaction over Some Metal-Oxide Catalysts", ***Journal of the Chemical Society-Chemical Communications***, v., n. 8, p.487-488.

Maruya, K., Ito, K., Kushihashi, K., *et al.*, 1992, "Isoprene formation from CO and H₂ over CeO₂ Catalysts", ***Catalysis Letters***, v. 14, n. 1, p.123-126.

Maruya, K., Komiya, T., Hayakawa, T., *et al.*, 2000, "Active sites on ZrO₂ for the formation of isobutene from CO and H₂", ***Journal of Molecular Catalysis a-Chemical***, v. 159, n. 1, p.97-102.

Maruya, K., Maehashi, T., Haraoka, T., *et al.*, 1988, "The CO-H₂ reaction over ZrO₂ to form isobutene selectively", ***Bulletin of the Chemical Society of Japan***, v. 61, n. 3, p.667-671.

Maruya, K., Maehashi, T., Haraoka, T., *et al.*, 1985b, "Control of product Selectivity by catalyst preparation in CO-H₂ reactions over ZrO₂", ***Journal of the Chemical Society-Chemical Communications***, v., n. 21, p.1494-1495.

Maruya, K., Takasawa, A., Aikawa, M., *et al.*, 1994, "Mechanism of branched carbon-chain formation from CO and H₂ over oxide catalysts .1. Adsorbed species on ZrO₂ and CeO₂ during CO hydrogenation", ***Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions***, v. 90, n. 6, p.911-917.

Matsumoto, S. I., 2004, "Recent advances in automobile exhaust catalysts", ***Catalysis Today***, v. 90, n. 3-4, p.183-190.

Mattos, L. V., De Oliveira, E. R., Resende, P. D., *et al.*, 2002, "Partial oxidation of methane on Pt/Ce-ZrO₂ catalysts", ***Catalysis Today***, v. 77, n. 3, p.245-256.

Mazanec, T. J., 1986, "On the mechanism of higher alcohol formation over metal-oxide catalysts .1. A rationale for branching in the synthesis of higher alcohols from syngas", ***Journal of Catalysis***, v. 98, n. 1, p.115-125.

Mishra, B. G. e Rao, G. R., 2006, "Promoting effect of ceria on the physicochemical and catalytic properties of CeO₂-ZnO composite oxide catalysts", ***Journal of Molecular Catalysis A: Chemical***, v. 243, n. 2, p.204-213.

Morterra, C. e Cerrato, G., 1990, "On the use of pyridine adsorption as an analytical tool in surface chemistry", ***Langmuir***, v. 6, n. 12, p.1810-1812.

Morterra, C. e Magnacca, G., 1996, "Surface characterization of modified aluminas .5. Surface acidity and basicity of CeO₂-Al₂O₃ systems", ***Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions***, v. 92, n. 24, p.5111-5116.

Nguyen, C. e Do, D. D., 1999, "A New Method for the Characterization Of Porous Materials", ***Langmuir***, v. 15, n. 10, p.3608-3615.

Ohhara, K., Ishikawa, N., Sakai, S., *et al.*, 2009, "Oxygen defects created in CeO₂ irradiated with 200 MeV Au ions", ***Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions with Materials and Atoms***, v. 267, n. 6, p.973-975.

Panagiotopoulou, P., Kondarides, D. I. e Verykios, X. E., 2009, "Selective methanation of CO over supported Ru catalysts", **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 88, n. 3-4, p.470-478.

Pérez-Hernández, R., Aguilar, F., Gómez-Cortés, A., *et al.*, 2005, "NO reduction with CH₄ or CO on Pt/ZrO₂-CeO₂ catalysts", **Catalysis Today**, v. 107-108, n., p.175-180.

Pichler, H. e Ziesecke, K.-H., 1950, "The Isosynthesis", **Translated by R. Brinkley e N. Golumbic, Bureau of Mines Bulletin**, v., n., p.448.

Pokrovski, K. A. e Bell, A. T., 2006, "Effect of dopants on the activity of Cu/M_{0.3}Zr_{0.7}O₂ (M = Ce, Mn, and Pr) for CO hydrogenation to methanol", **Journal of Catalysis**, v. 244, n. 1, p.43-51.

Postula, W. S., Feng, Z. T., Philip, C. V., *et al.*, 1994, "Conversion of Synthesis Gas to Isobutylene over Zirconium Dioxide-Based Catalysts", **Journal of Catalysis**, v. 145, n. 1, p.126-131.

Rao, G. R. e Sahu, H. R., 2001, "XRD and UV-Vis diffuse reflectance analysis of CeO₂-ZrO₂ solid solutions synthesized by combustion method", **Proc. Indian Acad. Sci. (Chem. Sci.)**, v. 113, n. 5 & 6, p.651-658.

Reddy, B. M., Bharali, P., Saikia, P., *et al.*, 2007, "Hafnium doped ceria nanocomposite oxide as a novel redox additive for three-way catalysts", **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 111, n. 5, p.1878-1881.

Reddy, B. M. e Khan, A., 2005, "Nanosized CeO₂-SiO₂, CeO₂-TiO₂, and CeO₂-ZrO₂ mixed oxides: Influence of supporting oxide on thermal stability and oxygen storage properties of ceria", **Catalysis Surveys from Asia**, v. 9, n. 3, p.155-171.

Renewables 2007 Global Status Report. **A Pre-Publication Summary for the UNFCCC COP13 REN21 Renewable Energy Policy Network for the 21st Century Bali - Indonesia 2007.**

Saitzek, S., Blach, J. F., Villain, S., *et al.*, 2008, "Nanostructured ceria: a comparative study from X-ray diffraction, Raman spectroscopy and BET specific surface measurements", **Physica Status Solidi a-Applications and Materials Science**, v. 205, n. 7, p.1534-1539.

Sayle, T. X. T., Parker, S. C. e Sayle, D. C., 2005, "Oxidising CO to CO₂ using ceria nanoparticles", **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 7, n. 15, p.2936-2941.

Shah, Y. T. e Perrotta, A. J., 1976, "Catalysts for Fischer-Tropsch and Isosynthesis", ***Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development***, v. 15, n. 2, p.123-130.

Shi, L., Dong, G. L. e He, D. H., 2007, "Influence of preparation parameters on catalytic performance of samaria in isosynthesis", ***Catalysis Communications***, v. 8, n. 3, p.359-365.

Silveira, E. B., Perez, C. A. C., Baldanza, M. A. S., *et al.*, 2008. Performance of the CeZrO₂ mixed oxide in the NO_x decomposition. In: ***Elsevier Science Bv.*** 555-559.

Silver, R. G., Hou, C. J. e Ekerdt, J. G., 1989, "The role of lattice anion vacancies in the activation of CO and as the catalytic site for methanol synthesis over zirconium dioxide and yttria-doped zirconium dioxide", ***Journal of Catalysis***, v. 118, n. 2, p.400-416.

Sing, K. S. W., Everett, D. H., Haul, R. A. W., *et al.*, 1985, "Reporting physisorption data for gas solid systems with special reference to the determination of surface-area and porosity (Recommendations 1984)", ***Pure and Applied Chemistry***, v. 57, n. 4, p.603-619.

Sousa-Aguiar, E. F., Appel, L. G. e Mota, C., 2005. Natural gas chemical transformations: The path to refining in the future. In: ***Elsevier Science Bv.*** 3-7.

Spanier, J. E., Robinson, R. D., Zhang, F., *et al.*, 2001, "Size-dependent properties of CeO_{2-y} nanoparticles as studied by Raman scattering", ***Physical Review B***, v. 64, n. 24, p.245407.

Stagg-Williams, S. M., Noronha, F. B., Fendley, G., *et al.*, 2000, "CO₂ Reforming of CH₄ over Pt/ZrO₂ Catalysts Promoted with La and Ce Oxides", ***Journal of Catalysis***, v. 194, n. 2, p.240-249.

Su, C.-L., He, D.-H., Li, J.-R., *et al.*, 2000a, "Influences of preparation parameters on the structural and catalytic performance of zirconia in isosynthesis", ***Journal of Molecular Catalysis a-Chemical***, v. 153, n. 1-2, p.139-146.

Su, C.-L., Li, J.-R., He, D.-H., *et al.*, 2000b, "Synthesis of isobutene from synthesis gas over nanosize zirconia catalysts", ***Applied Catalysis a-General***, v. 202, n. 1, p.81-89.

Sun, C., Li, H. e Chen, L., 2007, "Study of flowerlike CeO₂ microspheres used as catalyst supports for CO oxidation reaction", ***Journal of Physics and Chemistry of Solids***, v. 68, n. 9, p.1785-1790.

Sun, C., Sun, J., Xiao, G., *et al.*, 2006, "Mesoscale organization of nearly monodisperse flowerlike ceria microspheres", *The Journal of Physical Chemistry B*, v. 110, n. 27, p.13445-13452.

Suzuki, T., Kosacki, I., Anderson, H. U., *et al.*, 2001, "Electrical conductivity and lattice defects in nanocrystalline cerium oxide thin films", *Journal of the American Ceramic Society*, v. 84, n. 9, p.2007-2014.

Swierczynski, D., Libs, S., Courson, C., *et al.*, 2007, "Steam reforming of tar from a biomass gasification process over Ni/olivine catalyst using toluene as a model compound", *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 74, n. 3-4, p.211-222.

Tana, Zhang, M., Li, J., *et al.*, 2009, "Morphology-dependent redox and catalytic properties of CeO₂ nanostructures: Nanowires, nanorods and nanoparticles", *Catalysis Today*, v. 148, n. 1-2, p.179-183.

Tartaj, P., Bomati-Miguel, O., Rebolledo, A. F., *et al.*, 2007, "Controlled release of precipitating agents through solvothermal destabilization of microemulsions: one-pot synthesis of monoclinic zirconia nanostructures", *Journal of Materials Chemistry*, v. 17, n. 19, p.1958-1963.

Trovarelli, A., 1999, "Structural and oxygen storage/release properties of CeO₂-based solid solutions", *Comments on Inorganic Chemistry: A Journal of Critical Discussion of the Current Literature*, v. 20, n. 4, p.263-284.

Tseng, S. C., Jackson, N. B. e Ekerdt, J. G., 1988, "Isosynthesis reactions of CO/H₂ over zirconium dioxide", *Journal of Catalysis*, v. 109, n. 2, p.284-297.

Vedage, G. A., Himelfarb, P. B., Simmons, G. W., *et al.*, 1985, "Alkali-promoted copper-zinc oxide catalysts for low alcohol synthesis", *Acs Symposium Series*, v. 279, n., p.295-312.

Wang, J. B., Tai, Y.-L., Dow, W.-P., *et al.*, 2001, "Study of ceria-supported nickel catalyst and effect of yttria doping on carbon dioxide reforming of methane", *Applied Catalysis A: General*, v. 218, n. 1-2, p.69-79.

Wang, Z. L. e Feng, X., 2003, "Polyhedral shapes of CeO₂ nanoparticles", *The Journal of Physical Chemistry B*, v. 107, n. 49, p.13563-13566.

Weber, W. H., Hass, K. C. e McBride, J. R., 1993, "Raman-study of CeO₂ - 2nd-order scattering, lattice-dynamics, and particle-size effects", *Physical Review B*, v. 48, n. 1, p.178-185.

World Energy Assessment - WEA 2009. Energy and the challenge of sustainability. United Nations Development Programme: Energy Scenarios.

Yuan, Z.-Y., Idakiev, V., Vantomme, A., *et al.*, 2008, "Mesoporous and nanostructured CeO₂ as supports of nano-sized gold catalysts for low-temperature water-gas shift reaction", ***Catalysis Today***, v. 131, n. 1-4, p.203-210.

Zaki, M. I., Hasan, M. A., Al-Sagheer, F. A., *et al.*, 2001, "In situ FTIR spectra of pyridine adsorbed on SiO₂-Al₂O₃, TiO₂, ZrO₂ and CeO₂: general considerations for the identification of acid sites on surfaces of finely divided metal oxides", ***Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects***, v. 190, n. 3, p.261-274.

Zaki, M. I., Hussein, G. A. M., Mansour, S. A. A., *et al.*, 1989, "Adsorption and Surface-Reactions of Pyridine on Pure and Doped Ceria Catalyst as Studied by Infrared-Spectroscopy", ***Journal of Molecular Catalysis***, v. 51, n. 2, p.209-220.

Zaki, M. I., Hussein, G. A. M., Mansour, S. A. A., *et al.*, 1997, "Ceria on silica and alumina catalysts: Dispersion and surface acid-base properties as probed by X-ray diffractometry, UV-Vis diffuse reflectance and in situ IR absorption studies", ***Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects***, v. 127, n. 1-3, p.47-56.

Zawadzki, M., 2008, "Preparation and characterization of ceria nanoparticles by microwave-assisted solvothermal process", ***Journal of Alloys and Compounds***, v. 454, n. 1-2, p.347-351.

Zecchina, A., Lamberti, C. e Bordiga, S., 1998, "Surface acidity and basicity: General concepts", ***Catalysis Today***, v. 41, n. 1-3, p.169-177.

Zhang, F., Chan, S.-W., Spanier, J. E., *et al.*, 2002, "Cerium oxide nanoparticles: Size-selective formation and structure analysis", ***Applied Physics Letters***, v. 80, n. 1, p.127-129.

Zhang, W., Yang, H., Wang, X., *et al.*, 1994, "CO hydrogenation on alumina pre-treated with sodium acetate aqueous solution", ***Catalysis Letters***, v. 30, n. 1, p.113-122.

Zhao, M. W., Shen, M. Q. e Wang, J., 2007, "Effect of surface area and bulk structure on oxygen storage capacity of Ce_{0.67}Zr_{0.33}O₂", ***Journal of Catalysis***, v. 248, n. 2, p.258-267.

Zhong, L.-S., Hu, J.-S., Cao, A.-M., *et al.*, 2007, "3D flowerlike ceria micro/nanocomposite structure and its application for water treatment and CO removal", ***Chemistry of Materials***, v. 19, n. 7, p.1648-1655.

Zhou, K., Wang, X., Sun, X., *et al.*, 2005, "Enhanced catalytic activity of ceria nanorods from well-defined reactive crystal planes", ***Journal of Catalysis***, v. 229, n. 1, p.206-212.

Zhou, K., Yang, Z. e Yang, S., 2007, "Highly reducible CeO₂ nanotubes", ***Chemistry of Materials***, v. 19, n. 6, p.1215-1217.

Zhu, Z. e He, D., 2008, "CO hydrogenation to iso-C₄ hydrocarbons over CeO₂-TiO₂ catalysts", ***Fuel***, v. 87, n. 10-11, p.2229-2235.

Zonetti, P. C., Landers, R. e Cobo, A. J. G., 2008, "Thermal treatment effects on the Ru/CeO₂ catalysts performance for partial hydrogenation of benzene", ***Applied Surface Science***, v. 254, n. 21, p.6849-6853.