



CATALISADORES MODELO DE COBALTO EM MATERIAIS NANOPOROSOS ORDENADOS

Carlos André de Castro Pérez

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 Engenharia Química.

Orientadores: Vera Maria Martins Salim
Martin Schmal

Rio de Janeiro
Março de 2017

CATALISADORES MODELO DE COBALTO EM MATERIAIS NANOPOROSOS
ORDENADOS

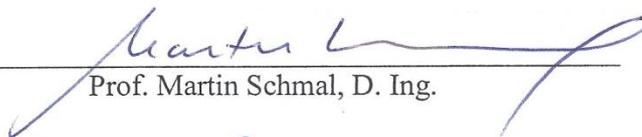
Carlos André de Castro Pérez

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:



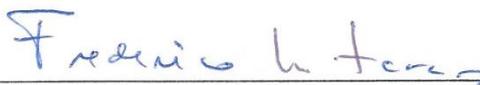
Prof. Vera Maria Martins Sálim, D. Sc.



Prof. Martin Schmal, D. Ing.



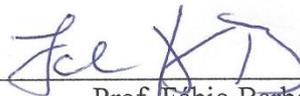
Dr. Neuman Solange de Resende, D. Sc.



Prof. Frederico Wanderley Tavares, D. Sc.



Prof. Mohammed Elmassalami Mohamed, D. Sc.



Prof. Fábio Barboza Passos, D. Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

MARÇO DE 2017

Pérez, Carlos André de Castro

Catalisadores Modelo de Cobalto em Materiais Nanoporosos Ordenados/ Carlos André de Castro Perez. - Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2017.

XI, 92 p.: il.; 29,7 cm.

Orientadores: Vera Maria Martins Salim

Martin Schmal

Tese (doutorado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Química, 2017.

Referências Bibliográficas: p. 84-92.

1. Catalisadores modelo. 2. Materiais nanoporosos. 3. Difração de raios X. I. Salim, Vera Maria Martins *et al.* II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Química. III. Título.

AGRADECIMENTOS

À Iva, minha companheira e ao Fred, meu filho, pelo amor, cuidado e paciência.

Ao Roberto, meu irmão, pelo amor fraterno, apoio e incentivo.

A todos os professores, funcionários e alunos pelo convívio amistoso durante o tempo de trabalho no Núcleo de Catalise do Programa de Engenharia Química da COPPE.

Agradeço ao pessoal do laboratório de caracterização: Anacleto, Bruno, Evelyn, Júnior, Leila, Marta, Rodrigo, Sidnei. Também aos amigos: Antônio Roberto, Ayr, Célio, Dora, Fábio, Luciana, Macarrão, Sérgio e Victor.

Às secretárias do PEQ Vera Cruz e Luciana, pela dedicação e profissionalismo.

À Ana Letícia, agradeço pelas discussões sempre estimulantes e por ter ajudado a vencer a dificuldade de me expressar através da escrita. Um dia, eu irei escrever!

Ao professor Martin Schmal, pela orientação, apoio, amizade, atenção e confiança. Nenhuma palavra é abrangente o suficiente para definir a importância do Schmal em minha vida profissional. “Entusiasmo” é a mais adequada.

À professora Vera Salim, pela orientação, pelas ideias, discussões científicas e, sobretudo, pela resiliência para enfrentar as adversidades da caminhada.

À Neuman, um agradecimento especial por toda a dedicação e apoio. Neuman foi uma orientadora em vários momentos, especialmente nos mais críticos.

Ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, pela realização das medidas de difração na linha XPD, através do projeto científico CNPEM 8682.

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

CATALISADORES MODELO DE COBALTO EM MATERIAIS NANOPOROSOS ORDENADOS

Carlos André de Castro Pérez

Março/2017

Orientadores: Vera Maria Martins Salim

Martin Schmal

Programa: Engenharia Química

Neste trabalho, concebemos e testamos dois modelos de catalisadores heterogêneos de cobalto suportados em faujasita Y, um com átomos isolados e o outro contendo nanopartículas de óxido nos canais da zeólita. A inclusão da fase ativa em um material nanoporoso ordenado possibilitou obter dados estruturais durante a interação dos modelos com moléculas. Usando difração de raios-X *in situ* e um método recursivo para obter as fases das ondas de radiação espalhadas, determinamos as densidades de elétrons dos sistemas durante a interação com água e dióxido de carbono. Na interação com água, demonstramos a formação de uma monocamada fisissorvida localizada a 2,8 Å das paredes dos poros da supercavidade da faujasita. No modelo com átomos isolados, a água conseguiu deslocar o cobalto para fora das cavidades menores da zeólita. O dióxido de carbono adsorveu em ponte entre cátions adjacentes localizados na supercavidade e não mobilizou o cobalto. Obtemos as densidades eletrônicas no curso de duas reações simples, a oxidação do monóxido de carbono e a combustão de hidrogênio.

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

COBALT MODEL CATALYSTS HOSTED IN NANOPOROUS ORDERED
MATERIALS

Carlos André de Castro Pérez

March/2017

Advisors: Vera Maria Martins Salim
Martin Schmal

Department: Chemical Engineering

In this work, we conceived and tested two cobalt heterogeneous model catalysts supported on faujasite Y zeolite, one with isolated atoms, the other containing oxide nanoparticles in the zeolite channels. The inclusion of an active phase in an ordered nanoporous material allowed us to obtain structural data for the models interacting with fluids. Using *in situ* X-ray diffraction and a recursive method developed to obtain the scattered radiation waves amplitudes and phases, we determined the electron density of the system interacting with water and carbon dioxide molecules. We demonstrated that water forms a monolayer located 2.8 Å from the supercavity pore walls. In the model with isolated atoms, water displaces cobalt out of the smaller cavities. Carbon dioxide adsorbs forming a bridge between adjacent cations located in the faujasite supercavity. We obtain electron densities in the course of two simple reactions, the oxidation of carbon monoxide and the combustion of hydrogen.

Sumário

Capítulo 1	1
Introdução	1
Capítulo 2	6
Objetivos	6
2.1 Objetivo geral	6
2.2 Objetivos específicos	6
Capítulo 3	7
Catálise por cobalto	7
3.1 Reações envolvendo CO ₂ e H ₂ O	7
Capítulo 4	10
Catalisadores modelo heterogêneos	10
4.1 Modelos em superfícies planas	11
4.2 Limitações dos modelos em superfícies de cristais planos.....	14
4.3 Proposta de um catalisador modelo nanoporoso	16
Capítulo 5	18
Materiais nanoporosos ordenados	18
5.1 Compostos de coordenação organometálicos (MOF)	18
5.2 Zeólitas	19
5.3 Sílicas mesoporosas	25
5.4 Caracterização de estrutura.....	26
5.4.1 Determinação da densidade de elétrons	27
5.4.2 Método de Rietveld	28
5.4.3 Método de maximização de entropia.....	30
Capítulo 6	34
Materiais e Métodos	34
6.1 Síntese e nomenclatura dos modelos	35
6.2 Composição química - medidas texturais	36
6.3 Espectroscopia de absorção ultravioleta e visível	37
6.4 Caracterização por difração de raios X convencional	38
6.5 Caracterização por difração de raios X <i>in situ</i>	38
Capítulo 7	42
Resultados e Discussão	42
7.1 Composição química	42
7.2 Identificação da Estrutura	43
7.3 Avaliação por espectroscopia de absorção ultravioleta e visível	44
7.4 Estudos <i>in situ</i> dos catalisadores modelo – interação com H ₂ O e CO ₂	46
7.5 Estudos <i>in situ</i> de reações	77
Capítulo 8	81
Conclusões e Sugestões	81
Referências Bibliográficas	84

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 Comparação das estruturas em nanoescala das enzimas, dos catalisadores homogêneos e heterogêneos (SOMORJAI, 2008).	1
Figura 1.2 Topografia de um catalisador de ferro por microscopia de varredura de elétrons (ERTL, 2008).	3
Figura 4.1 Geometria de adsorção de nitrogênio de ferro, baseada nos dados de difração de elétrons a) vista de topo b) vista lateral. De ERTL(2008).....	12
Figura 4.2 Parâmetros estruturais a serem investigados nos catalisadores modelo heterogêneos, adaptado de Libuda et. al.(2005)..	14
Figura 4.3 Representações de um catalisador heterogêneo típico (à esquerda) por modelos de primeira, segunda e terceira geração.	17
Figura 5.1 Estrutura do MOF-5 - 1/8 da célula unitária	16
Figura 5.2 Estrutura topológica da Faujasita vista a partir da direção $\langle 110 \rangle$	22
Figura 6.1 Etapas de preparação do modelo CoY	35
Figura 6.2 Etapas de preparação do modelo CoYt	36
Figura 6.3 Reator Anton Paar acoplado ao difratômetro de pó.....	38
Figura 6.4 Goniômetro Huber da linha XPD do LNLS e forno Arara montado (foto da direita).....	39
Figura 6.5 Refinamento de estruturas pelo método de Rietveld.....	41
Figura 6.6 Obtenção da densidade dos elétrons pelo método da maximização da entropia de informação.	41
Figura 7.1 Difratogramas dos modelos NaY , CoY e CoYt em temperatura ambiente e comparação com o banco de dados PDF-2, ficha 39-1380	43
Figura 7.2 Espectro de absorção UV-VIS do modelo CoY durante aquecimento em Hélio	45
Figura 7.3 Espectro de absorção UV-VIS do modelo CoYt durante aquecimento em Hélio	45

Figura 7.4 Refinamento de Rietveld dos modelos (pontos pretos: dados experimentais, a linha vermelha: difratograma calculado, e linha azul: diferença entre a intensidade observada e a calculada). a) NaY calcinado a 400°C; b) CoY calcinado a 400°C; c) CoYt calcinado a 400°C; destaque superior mostrando a presença de nanopartículas (~30 Å) de Co ₃ O ₄	48
Figura 7.5 Representação da estrutura da faujasita: a) poliédrica TO ₄ , b) densidade eletrônica e c) projeção da densidade na direção <001> de z=0 a ¼	52
Figura 7.6 Projeção da densidade eletrônica de NaY calcinada a 400 °C. É possível detectar matéria residual no centro da cavidade sodalita	53
Figura 7.7 Projeção da densidade eletrônica do modelo CoY calcinado (400°C).....	53
Figura 7.8 Projeção da densidade eletrônica de CoYt calcinado	53
Figura 7.9 Difratogramas obtidos durante a hidratação de NaY	55
Figura 7.10 Refinamento de Rietveld de NaY desidratada	56
Figura 7.11 Difratogramas experimentais comparados com os calculados a partir das estruturas refinadas pelo método de Rietveld, utilizando-se exclusivamente os dados de ângulos maiores (o intervalo 2°-16° foi simulado)	58
Figura 7.12 (a) Excesso de densidade de elétrons observado dentro do sistema de canais da faujasita. (b) Modelo matemático para descrevê-lo por densidades distribuídas em casca esférica. Seção em z=3/8	59
Figura 7.13 Densidades eletrônicas dentro da célula unitária da faujasita visualizada ao longo de <001>. Isosuperfície de 0.2 e/Å ³ . a) NaY.0 H ₂ O, b) NaY.150 H ₂ O c) NaY.300 H ₂ O.	61
Figura 7.14 Densidade eletrônica de Na II próxima a janela de 6 membros entre a cavidade sodalita e a supercavidade. Isosuperfície de 1.4 e/Å ³ (NaY.150 H ₂ O)	61
Figura 7.15 Potencial eletrostático ao longo da diagonal da célula da faujasita limpa e da contendo camada de adsorbato na supercavidade.....	62
Figura 7.16 Densidade de elétrons na janela de 12 membros na passagem entre supercavidades adjacentes. Isosuperfície de 1.0 e/Å ³ . NaY.300 H ₂ O.	63
Figura 7.17 Refinamento de NaY.150H ₂ O incluindo densidade em casca esférica em x,y,z = 3/8,3/8,3/8. O parâmetro Zs foi otimizado com o valor 491(10)..	64
Figura 7.18 Refinamento de NaY.300H ₂ O incluindo densidade em casca esférica em x,y,z = 3/8,3/8,3/8. O parâmetro Zs foi otimizado com valor 1601(20).	64
Figura 7.19 Refinamento de NaY.300H ₂ O a 183 K. Duas fases cristalinas presentes: NaY e gelo Ih. Valores refinados dos parâmetros de rede do gelo Ih grupo de simetria P6 ₃ /m m c: a=4.5056(1)Å e c=7.3348(4)Å.	66

Figura 7.20 Sequência de difratogramas durante hidratação de CoY	69
Figura 7.21 Refinamento de Rietveld de CoY saturada com água.....	69
Figura 7.22 Densidades na região entre o prisma hexagonal e cavidade sodalita durante a hidratação progressiva da faujasita trocada com cobalto: a) CoY.0H ₂ O; b) CoY.50H ₂ O; c) CoY.100H ₂ O; d) CoY.150H ₂ O; e) CoY.250H ₂ O e f) CoY. 350H ₂ O.....	71
Figura 7.23 Refinamento de Rietveld de CoYt saturada com água.....	72
Figura 7.24 Refinamentos de Rietveld de NaY, CoY e CoYt saturados com CO ₂	74
Figura 7.25 Mapa de densidades eletrônicas de NaY saturado com CO ₂	75
Figura 7.26 Conversão de CO para os modelos CoY e CoYt..	77
Figura 7.27 Densidades de CoY obtidas durante a reação de oxidação do CO. Os átomos de cobalto estão nas menores cavidades	78
Figura 7.28 Espectroscopia de massas e densidades eletrônicas durante a reação de combustão do hidrogênio para CoY e CoYt.....	80

Lista de Tabelas

Tabela 5.1 Nomenclatura dos sítios nas Faujasitas. As coordenadas fracionárias x, y, z se referem ao grupo de simetria $Fd3m$, com origem no centro de simetria de inversão. (FRISING E LEFLAIVE, 2008).	23
Tabela 7.1 Composição química dos modelos e fórmulas proposta das células unitárias	42
Tabela 7.2 Parâmetros obtidos a partir dos refinamentos de Rietveld dos difratogramas dos materiais calcinados a 400° C ($\lambda=1,65306\text{Å}$).	50
Tabela 7.3 Parâmetros de rede em função do tempo e da quantidade de água sorvida pela faujasita sódica.....	55
Tabela 7.4 Parâmetros refinados para o sistema NaY.H ₂ O.....	67
Tabela 7.5 Parâmetros de rede em função do tempo e da quantidade de água sorvida pela faujasita trocada com cobalto (CoY)	70
Tabela 7.6 Refinamento de Rietveld dos modelos saturados com H ₂ O	73
Tabela 7.7 Refinamento de Rietveld dos modelos saturados com CO ₂	76
Tabela 7.8 Fração em massa de Co ₃ O ₄ e tamanho de domínio coerente (CoYt)	78

Capítulo 1

Introdução

Em escala mundial, há demanda crescente por processos de produção de bens e energia ambientalmente sustentáveis¹. As fontes de energia e de matéria-prima fósseis tais como carvão, petróleo e gás natural serão progressivamente menos utilizadas, por não serem renováveis. Os processos industriais e de geração de energia deverão ser capazes de suprir os bens demandados pela sociedade, utilizando recursos da radiação solar, eólicos, hidráulicos e de biomassa. A catálise tem importância neste cenário, por ser uma tecnologia para promover reações químicas relacionadas ao aproveitamento desses recursos, desde que a termodinâmica permita.

A catálise está presente na maioria dos processos químicos na indústria e nos seres vivos. Os catalisadores participam de processos nas áreas de refino de petróleo, fertilizantes, produção de energia, química fina e ambiental.

Existem três tipos principais de catalisadores: os enzimáticos, os homogêneos e os heterogêneos (SOMORJAI, 2008) que têm em comum o fato de serem objetos com estruturas em escala nanométrica, conforme está esquematizado na figura 1.1.

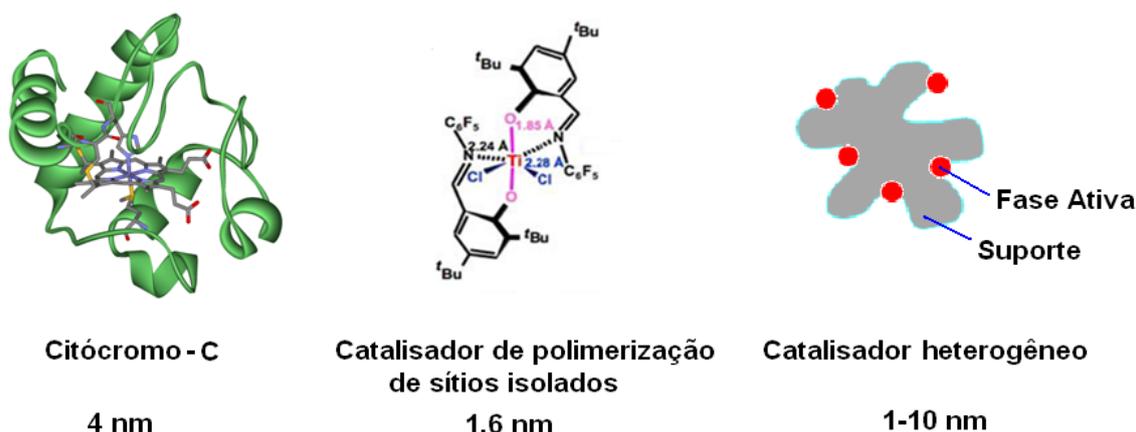


Figura 1.1 Comparação das estruturas em nanoescala das enzimas, dos catalisadores homogêneos e heterogêneos (SOMORJAI, 2008).

¹ Entendemos como sustentabilidade ambiental a capacidade da atual geração utilizar os recursos naturais sem comprometer o uso deles pelas futuras gerações (Comissão Brundtland : Word Comission on Environment and Development , 1987).

As enzimas atuam em um meio reacional através de interações específicas, selecionando o substrato sobre o qual atuam por complementaridade estrutural. Esse papel é realizado pelo envoltório proteico. Esse fato as torna extremamente específicas e seletivas. O citócromo – c, uma enzima de transporte de elétrons nas mitocôndrias, tem dimensões características de cerca de 4 nm.

Os catalisadores homogêneos possuem sítios bem definidos, que podem ser átomos ou agregados de mais de um átomo. Por se dispersarem no meio, as reações com catalisadores homogêneos exigem uma etapa suplementar para separar os produtos do catalisador.

Um catalisador heterogêneo típico consiste em partículas nanométricas de fase ativa suportadas em um material poroso de grande superfície específica. Esta concepção permite maximizar a interface da fase ativa com o meio reacional e facilita o processo de separação. A estabilidade térmica comparativamente maior dos catalisadores heterogêneos permite a utilização deles em condições reacionais por vezes severas.

A ordem de grandeza das partículas de fase ativa de um catalisador heterogêneo é de 1 a 10nm. Para compreender os mecanismos envolvidos na catálise, tanto das enzimas, como dos catalisadores homogêneos e heterogêneos, a ciência e a engenharia em nanoescala são imprescindíveis.

O contraste entre as reações catalisadas por enzimas e por catalisadores industriais é bem ilustrado pelo processo biológico de fixação de nitrogênio do ar. Algumas bactérias do solo usam a nitrogenase para catalisar a reação do nitrogênio e hidrogênio produzindo amônia. Essa fixação ocorre em condições ambientes de temperatura e pressão, utilizando também a energia do ATP para vencer a barreira de ativação de quebra do N₂. Por comparação, o processo industrial de síntese de amônia usa catalisadores de ferro em temperaturas e pressões da ordem de 500°C e 100 atmosferas, respectivamente (ERTL, 2008). A diferença significativa das condições sugere a possibilidade de conceber novos catalisadores heterogêneos com características inspiradas nas enzimas e nos catalisadores homogêneos, em particular com sítios ativos bem definidos e com uma estrutura de suporte para selecionar a forma e a orientação das moléculas que participam da reação.

Um dos propósitos mais importantes das pesquisas em catálise é desenvolver catalisadores mais ativos, seletivos e estáveis. Entende-se por atividade a capacidade de efetuar conversões rápidas de moléculas, a seletividade significa a capacidade de gerar os produtos desejados, sem formar subprodutos, e a estabilidade está associada à capacidade de não esgotar o papel catalítico no curso de sucessivas conversões. A composição dessas características em um catalisador permite utilizá-lo nas reações químicas para gerar os produtos e a energia demandados pela sociedade contemporânea de maneira mais eficiente e ambientalmente responsável. A busca pelo aprimoramento de desempenho dos catalisadores heterogêneos passa necessariamente pela compreensão dos mecanismos e o projeto deles em nanoescala.

A dificuldade para compreender a estrutura de um catalisador heterogêneo é evidente quando se percebe a topografia das partículas de um catalisador típico, mostrada na figura 1.2. Um catalisador eficiente deve disponibilizar grande quantidade de sítios ativos ao meio reacional. Por este motivo, ele é frequentemente formado por partículas sólidas de dimensões nanométricas. A superfície destas possui terminações diferentes de planos cristalinos e várias arestas e vértices nas fronteiras entre esses planos. Os átomos situados nas arestas e vértices têm reatividades químicas bastante diferenciadas daqueles situados nos planos, por apresentarem menor número de coordenação. O fato de serem constituídos por essa variedade estrutural faz dos catalisadores heterogêneos sistemas bastante complexos para serem estudados pelas técnicas de caracterização tradicionais. Para compreender estas estruturas, recorre-se a sistemas-modelo com a superfície simplificada, com a mesma química, mas com uma topografia mais adequada ao uso das técnicas de ciência de superfície.

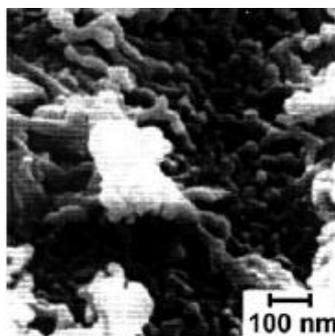


Figura 1.2 – Topografia de um catalisador de ferro por microscopia de varredura de elétrons (ERTL, 2008).

Para que essas técnicas sejam utilizadas, os modelos de catalisadores heterogêneos são mais frequentemente realizados em superfícies planas de monocristais. Esses modelos planos, embora tenham fornecido informações fundamentais da superfície de catalisadores heterogêneos, são sintetizados e caracterizados apenas em vácuo, em ambiente bastante diferente do existente na maioria dos processos industriais. Por serem planos, eles também não consideram o papel dos poros e da curvatura de superfície na catálise.

Neste trabalho, construímos um modelo experimental de catalisador de cobalto, inserindo-o em um material nanoporoso ordenado, para compreender os mecanismos envolvidos na catálise por esse elemento. Desenvolvemos e aplicamos metodologias para estudar as transformações da estrutura, viabilizando estudos *in situ* na área de catálise heterogênea fundamental.

Inserimos o cobalto em zeólita faujasita e caracterizamos o sistema interagindo com água (H₂O) e dióxido de carbono (CO₂), por serem essas as moléculas de menor potencial químico nos ciclos de produção de energia industriais e biológicos. Essas moléculas já fazem parte dos ciclos naturais de produção de energia e matéria pela fotossíntese e podem ser cataliticamente ativadas para espécies de maior potencial, através do aporte de energia solar, tornando os processos e ciclos sustentáveis do ponto de vista ambiental. O reuso dos gases de exaustão CO₂ e H₂O exige a ativação dessas moléculas e a compreensão dos mecanismos de interação e reacionais na escala de tamanho nanométrica é uma etapa determinante para entender os fenômenos envolvidos na catálise por esses sistemas.

A parte experimental foi dimensionada em três etapas: a síntese dos modelos, a interação deles com água e dióxido de carbono e exemplos de caracterização feita durante as reações de oxidação do CO e de combustão de hidrogênio em baixas temperaturas.

Esse texto está organizado em oito capítulos, obedecendo a seguinte ordem: no capítulo 2 são apresentados os objetivos do trabalho, no capítulo 3 os usos mais tradicionais dos catalisadores de cobalto, bem como algumas potencialidades mais recentes desses catalisadores.

O capítulo 4 discute a complexidade estrutural dos catalisadores heterogêneos e os tipos de modelos mais utilizados para reduzir essa complexidade. Também são enumerados os diferentes modelos experimentais, de acordo com a possibilidade de representar os constituintes de um catalisador heterogêneo típico, a saber: a fase ativa, o suporte, além de discutir a possibilidade de caracterizá-los estruturalmente em condições próximas às de uso do catalisador.

As estruturas nanoporosas mais adequadas para a concepção dos modelos estão descritas no capítulo 5. As zeólitas, as sílicas mesoporosas e os compostos de coordenação organometálicos (MOF). O capítulo 5 também apresenta a metodologia utilizada para analisar estruturalmente os materiais nanoporosos ordenados.

O capítulo 6 descreve a metodologia experimental, os métodos de preparação dos modelos e as caracterizações físico-químicas utilizadas. Os resultados estão apresentados e discutidos no capítulo 7. A conclusão da tese e sugestões futuras estão no capítulo 8.

Capítulo 2

Objetivos

2.1 Objetivo geral

O objetivo deste trabalho é desenvolver e testar catalisadores modelos experimentais tridimensionais, sintetizados por dispersão de fase ativa de cobalto em sólido nanoporoso com estrutura ordenada de topologia faujasita. Os modelos são caracterizados por difração *in situ* e testados na adsorção e reação com moléculas pequenas, particularmente nos processos com as de menor potencial químico: CO₂ e H₂O.

2.2 Objetivos específicos

- Preparar catalisadores modelo em materiais nanoporosos ordenados por inserção de fase ativa contendo cobalto em estruturas com topologia faujasita;
- Caracterizar os modelos por técnicas físico-químicas convencionais;
- Testar a interação do modelo com as moléculas de potencial químico mais baixo: CO₂ e H₂O;
- Realizar a caracterização em conjunto com a avaliação de desempenho por técnicas *in situ* em reações envolvendo água e dióxido de carbono. O modelo tem simetria cristalina para permitir a observação das modificações estruturais do sistema catalisador e moléculas nas condições de interação/reação.

Espera-se, ao cumprir essas metas, compreender a interação de moléculas com os catalisadores de cobalto. A ativação de moléculas de CO₂ e H₂O é uma etapa limitante para o reaproveitamento de espécies de potencial químico baixo, com o objetivo de tornar os processos industriais mais compatíveis com a ecologia. Esse estudo também disponibilizará metodologias para projetar e caracterizar novos catalisadores e adsorventes baseados em estruturas nanoporosas ordenadas, uma classe emergente de materiais com estruturas singulares onde superfície e cerne se identificam.

Capítulo 3

Catálise por cobalto

Na indústria, o uso mais tradicional dos catalisadores de cobalto é para promover reações que envolvem a hidrogenação do CO. O espectro de produtos gerados inclui desde o metano até hidrocarbonetos de cadeias mais longas, tipicamente encontradas no óleo diesel e em óleos pesados (KHODAKOV, 2007; ANDERSON, 1984). Os catalisadores de cobalto também são utilizados nas reações de síntese de nanotubos de carbono.

O Núcleo de Catálise da Coppe estuda catalisadores de cobalto desde 1982. Esses estudos se referem a várias reações de importância industrial, como a síntese de Fischer-Tropsch, as oxidações seletivas, a desidrogenação de metano e o hidrotratamento. As teses e dissertações geradas por esses trabalhos estão referenciadas no rodapé desta página².

3.1 Reações envolvendo CO₂ e H₂O

Dióxido de carbono e água são as substâncias de menor energia livre dos ciclos de geração e uso de energia, sendo produzidos nas etapas de conversão de energia química de moléculas, tanto pela queima de combustíveis, como pela respiração dos seres vivos.

A emissão de gás carbônico pode ser estabilizada através do aproveitamento das moléculas de CO₂ e H₂O pela ativação e transformação dessas substâncias em outras com maior potencial. Para realizar esse propósito é preciso ceder energia para ativá-las, de forma a permitir a reorganização das ligações químicas, transformando-as em

² Rosenir SILVA (1992), Arnaldo FRYDMAN (1995), Deborah CESAR (1995, 2000), Fabiana MENDES (2000), Clarissa RODRIGUES (2009), Robert MAGALHÃES (2010) e Fábio TONIOLO (2010).

compostos como: hidrocarbonetos, carboidratos e/ou hidrogênio. O uso da energia solar é uma opção economicamente favorável. Izumi (2012) revisou os processos de conversão fotocatalítica de CO₂ para combustíveis, utilizando água e/ou hidrogênio.

A grande estabilidade termodinâmica do CO₂ se torna o maior problema quando tratamos de catálise. Utilizá-lo requer ativá-lo, isto é, modificar sua estrutura eletrônica ou molecular. Esta pode ser iniciada por catalisadores heterogêneos de forma a permitir a participação da molécula ativada nas diversas reações químicas subsequentes.

Vários estudos de adsorção de CO₂ em metais mostraram a incapacidade dos metais em ativar o CO₂, porque as interações são fracas (FREUND, 1996 e 1987; BARTOS, 1987). As exceções mais importantes são ferro, níquel e metais promovidos por alcalinos. O fato de ferro e níquel ativarem CO₂ provoca o questionamento se alguns outros metais ativariam o CO₂ espontaneamente.

Nas reações envolvendo metano e CO, os catalisadores de níquel sofrem de desativação rápida por deposição de carbono nos sítios ativos. É provável que essa formação de coque seja também um problema para o uso de catalisadores de níquel em processos com CO₂. Por outro lado, catalisadores de cobalto são atualmente utilizados para vários processos catalíticos, particularmente a hidrogenação do CO (PEÑA, 2007a) e na reforma a vapor do etanol (PEÑA, 2007b). Há evidências que a taxa de deposição de carbono neles é menor que nos catalisadores de níquel. Dessa forma, catalisadores baseados em cobalto podem ser candidatos potenciais para ativação de CO₂.

OSHEA *et al.* (2008) demonstraram, através de cálculos teóricos de funcional densidade, a possível ativação de CO₂ pela interação com faces mais abertas de cristais de cobalto. Os cálculos dos autores predizem a sensibilidade à estrutura e sugerem a possibilidade de nanopartículas de cobalto com superfícies expostas de índices (110) e (100) serem ativas nas reações envolvendo CO₂, podendo facilitar a dissociação desta molécula.

Em contraste com a ativação do CO₂, um número relativamente pequeno de trabalhos foi dedicado ao estudo de ativação de água pelos metais. GONG (2004) fez cálculos de formação de água a partir de espécies de OH e H em superfícies de cobalto. Ele determinou a barreira energética de 155 KJ/mol para o processo na superfície (111) do cobalto. GRECEA (2004) investigou experimentalmente a dissociação da água em

superfícies de platina. TANG (2007) e GOHAKE (2008), em estudos independentes, fizeram cálculos de formação de água em superfícies de cobre (110) e (111) encontrando valores de barreira de energia respectivamente, de 60 KJ/mol e 120 KJ/mol. Esses autores observaram a diminuição e a equalização dos valores de energia quando o substrato estava recoberto por uma monocamada de átomos de oxigênio. Esses estudos mostraram a influência do oxigênio na capacidade catalítica do metal para ativar água. GROOTEL (2009) estudou a ativação de água em superfícies de ródio, considerando o efeito da topologia da superfície e a presença de oxigênio pré-adsorvido na ativação. Para esse sistema, concluíram que a ativação de água não depende nem do número de coordenação do átomo de ródio superficial, nem da presença de espécies de oxigênio adsorvidas.

Mais recentemente, catalisadores formados por nanopartículas de óxido de cobalto têm sido utilizados para catalisar a cisão da água com luz solar (LIAO *et al.*, 2014). A fotocatalise gerou quantidades estequiométricas de H₂ e O₂ sem o uso de polarização elétrica externa, nem de reagentes de sacrifício, tornando a reação mais simples e com custo operacional potencialmente menor. Segundo os autores, as nanopartículas de óxido de cobalto (CoO) catalisaram a conversão com eficiência quântica de 5% e radiação visível, sem uso de co-catalisadores. Esse resultado é bastante expressivo, pois as conversões típicas dos catalisadores para a cisão de água são da ordem de 0,1-0,3%. Os fotocatalisadores baseados em nanoestruturas de óxido de cobalto estão sendo considerados como materiais emergentes para as reações de evolução de oxigênio e hidrogênio (NOCERA, 2012) e fotossíntese artificial (JIAO e FREI, 2009).

Os trabalhos apresentados evidenciaram a necessidade de compreender melhor os mecanismos envolvidos na catálise pelo cobalto. Ainda persistem dúvidas sobre as modificações estruturais durante as reações catalisadas por esse elemento. A aplicação recente do cobalto para oxidação fotocatalítica da água estimula a estudar os processos de catálise com cobalto para ativar CO₂ e água, objetivando o reaproveitamento dessas moléculas. O método proposto parte da concepção de um modelo para compreender a estrutura complexa formada pelas moléculas e o catalisador em interação durante o processo de catálise, estudando-o estruturalmente como uma totalidade, tal como é realizado com os catalisadores enzimáticos.

Capítulo 4

Catalisadores modelo heterogêneos

Os estudos fundamentais de catálise utilizam modelos para reduzir a complexidade do sistema, de forma a facilitar a compreensão dos fenômenos. Na modelagem em catálise, existem duas abordagens principais, a teórica e a experimental. Os modelos teóricos fundamentam-se na solução aproximada das equações da mecânica quântica de Schrödinger para um sistema idealizado, representando o catalisador e as moléculas em interação. A superfície do catalisador é representada por um conjunto finito de átomos (um *cluster* ou agregado), dispostos em uma rede finita de forma a reproduzir as posições dos átomos em um cristal idealizado. As moléculas em interação com a fase ativa também são representadas por seu conjunto de átomos. Os métodos de solução das equações são iterativos e permitem a otimização da geometria do conjunto. Como resultado, eles fornecem informações sobre configurações de equilíbrio, energias de adsorção, transições e caminhos possíveis de reação. Esses resultados têm que ser confrontados necessariamente com a experiência para validação.

A modelagem experimental de catalisadores começou com o advento das técnicas de física de superfície. Nas últimas décadas, houve um avanço significativo na compreensão das superfícies e dos adsorbatos. O artigo de ERTL (2008) destaca o papel da ciência de superfícies para compreender a catálise. Segundo o autor, Irving Langmuir foi o primeiro cientista a propor métodos para estudar a estrutura dos catalisadores:

“Most finely divided catalysts, such as platinum black or activated charcoal, etc. must have structures of great complexity. In order to simplify our theoretical consideration of reactions at surfaces, let us confine our attention to reactions on plane surfaces. If the principles in this case are well understood, it should then be possible to extend the theory to the case of porous bodies. In general, we should look upon the surface as consisting of a checkerboard...” (LANGMUIR, 1922 apud ERTL, 2008).

Langmuir se referia às técnicas ainda não disponíveis na época dele. A partir de 1960, com o desenvolvimento da ciência de superfícies, essas propostas se tornaram viáveis experimentalmente. Na atualidade, estão disponíveis várias técnicas para estudos estruturais, eletrônicos e dinâmicos em superfícies definidas. Essas tiveram grande impulso a partir de 1960 com o surgimento das espectroscopias fotoeletrônica e Auger, da difração de elétrons e as técnicas de ultra alto vácuo. O ambiente “atomicamente limpo” proporcionado pelo vácuo era necessário para estudar controladamente a adsorção e dessorção de gases, as reações químicas de superfície e as interações entre espécies adsorvidas.

4.1 Modelos em superfícies planas

A primeira geração de modelos de catalisadores era realizada em monocristais para representar exclusivamente a fase ativa, frequentemente de metais (BOUDART, 2000). Esses estudos permitiram a compreensão do papel catalítico das fases ativas e demonstraram que a ação delas depende tanto de fatores eletrônicos como de geométricos. Para alguns sistemas reacionais, esse tipo de modelagem mostrou correlações significativas entre o comportamento catalítico do modelo e o dos catalisadores industriais.

Segundo ERTL (2008), a quebra de ligações de moléculas e a reestruturação destas são as funções mais importantes de um catalisador. No trabalho citado, ele demonstra como a evolução das técnicas permitiu o estudo da interação de espécies atômicas com superfícies. O exemplo citado com mais detalhe, o da adsorção dissociativa de nitrogênio em superfícies de ferro, é relevante para a síntese de amônia. Os estudos demonstraram a sensibilidade desse processo à estrutura, isto é, ele depende da exata disposição geométrica dos átomos na superfície do ferro (o efeito de *ensemble*).

Através da técnica de difração de elétrons de baixa energia (LEED), o autor demonstrou a formação de estruturas organizadas do nitrogênio em superfícies de ferro distintas. A figura 4.1 mostra um exemplo de átomos de nitrogênio na superfície Fe(100). A partir desses estudos, o autor concluiu que os planos superficiais mais reativos são os mais “abertos”, aqueles que possuem átomos com menor número de vizinhos. Para o ferro com estrutura cúbica de corpo centrado, a reatividade maior é

para a superfície Fe(111) e a menor é para Fe(110). O grau de exposição dos planos (111) ao meio reacional é diretamente responsável pela atividade do catalisador na síntese de amônia. A atividade também cresce com a adição de promotores eletrônicos. O potássio, por exemplo, estabiliza o intermediário N_2 adsorvido ainda em forma molecular, portanto aumenta a probabilidade de dissociar a molécula na superfície referida.

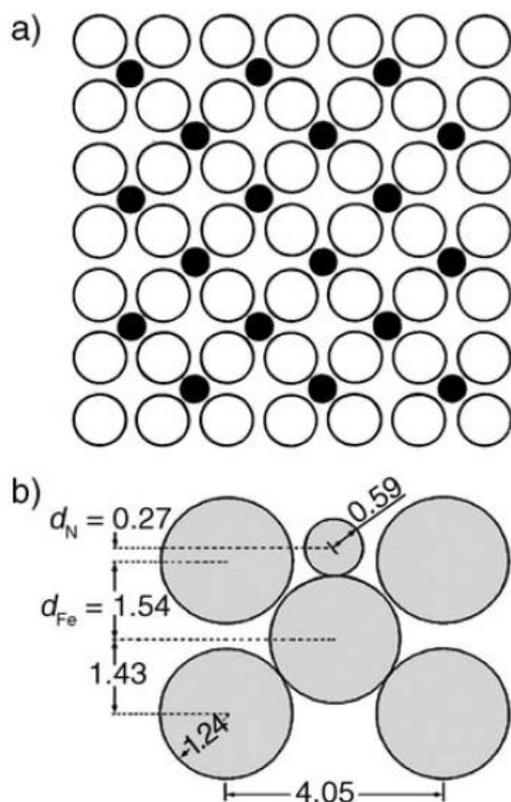


Figura 4.1 Geometria de adsorção de nitrogênio em ferro, baseada nos dados de difração de elétrons a) vista de topo b) vista lateral. De ERTL (2008).

Outro exemplo descrito no trabalho de ERTL (2008) é a oxidação de monóxido de carbono em platina, reação simples, entre duas moléculas diatômicas, em uma superfície bem definida de um cristal de Pt(111). Esta reação pode exibir um padrão de comportamento típico de sistemas fora do equilíbrio, que é esperado para sistemas complexos e abertos, ocorrendo frequentemente nos sistemas biológicos.

GAO *et al.* (2012) também destacam o papel das técnicas de ciência de superfície na compreensão da catálise nas últimas décadas. Os estudos fundamentais de

sistemas reacionais em monocristais de metais permitiram relacionar a estrutura da superfície com a reatividade e seletividade para uma série de reações de relevância industrial.

Denominamos de segunda geração de “sistemas-modelo” aqueles que passaram a incluir o suporte. Eram constituídos pela dispersão de agregados de fase ativa suportados em superfícies planas de óxidos e proporcionaram melhor compreensão dos efeitos de tamanho, de geometria e de interação da fase ativa com o suporte.

As técnicas da ciência de superfície também se aplicam aos modelos de segunda geração. Através da combinação dos referidos métodos e de medidas cinéticas em condições reais de operação de um processo industrial, os trabalhos da literatura informam ter aumentado o conhecimento dos processos de catálise em escala molecular. Os modelos de segunda geração permitiram estudar a interação da fase ativa com o suporte, monitorar o processo de sinterização das fases ativas e verificar a existência de sítios na *interface* entre a fase ativa e o suporte.

LIBUDA *et al.* (2005) citam exemplos de sistemas modelo de catalisadores heterogêneos constituídos por filmes ultra finos de óxidos crescidos epitaxialmente sobre substratos metálicos monocristalinos. Na construção destes modelos, a fase ativa foi depositada a partir de vapores físicos (PVD) ou químicos (CVD) ou ainda, a partir de agregados de fase ativa pré-formados em fase gasosa. A razão de adotar um filme fino de óxido para modelar o suporte é a presença de condutividade elétrica suficiente no substrato para aplicar com sucesso as técnicas de caracterização de superfícies, principalmente a microscopia de tunelamento, a difração de elétrons (LEED) e a espectroscopia de fotoelétrons (XPS e UPS).

São vários os parâmetros a serem investigados controladamente através da representação de um catalisador heterogêneo por um modelo em superfícies ideais. Relacionados à fase ativa são: a forma, tamanho e orientação, a presença de arestas, vértices, degraus e outros tipos de “defeitos”. Relacionados à interação entre fase ativa e suporte são os processos de sinterização e redispersão. Finalmente, os parâmetros relacionados ao suporte. Todos esses parâmetros têm influência sobre o desempenho cinético em reações envolvendo catálise heterogênea (figura 4.2).

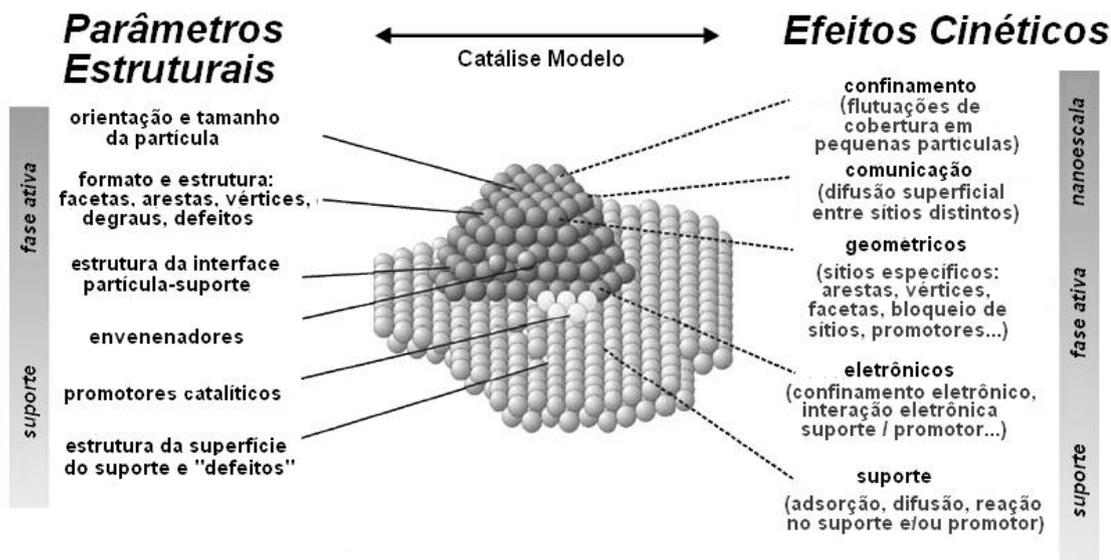


Figura 4.2 Parâmetros estruturais a serem investigados nos catalisadores modelo heterogêneos (adaptado de LIBUDA et. al., 2005).

4.2 Limitações dos modelos em superfícies de cristais planos

Os modelos de catalisadores de primeira e segunda geração são diferentes do sistema catalítico real por dois motivos. O primeiro é relacionado à diferença significativa de pressão dos processos realizados nas duas situações. Em laboratório, as análises são feitas em condições idealizadas em baixas pressões e na escala industrial, em altas pressões. Essa discrepância de condições é denominada *pressure gap*. O segundo é a redução do sistema a uma topologia plana. Esse fato desconsidera a seletividade sob a forma das moléculas, por não levar em conta a porosidade do suporte. Isso gera incapacidade de selecionar forma, porque todos os sítios ativos são acessíveis para qualquer molécula. Os autores referem-se a essa diferença como *material gap* (FREUND, 2001). A busca por sistemas mais representativos do processo catalítico passa por resolver os *gaps de pressão e material* (OOSTERBEEK, 2007; VANG et al., 2007).

Nos modelos de primeira e segunda geração estão ausentes os detalhes estruturais e texturais do suporte, principalmente a porosidade. O número de sítios ativos disponíveis também é inexpressivo em relação aos de um catalisador convencional, porque estão dispostos, por construção, em apenas uma face do cristal utilizado para modelar o suporte. Além disso, os modelos são caracterizados em ultra

alto vácuo, um ambiente bastante diferente dos da maioria dos processos industriais (FREUND, 2001).

A complexidade das superfícies na catálise está conectada com a complexidade das técnicas de caracterização aplicáveis aos sistemas catalíticos. Os estudos fundamentais inicialmente tratavam apenas da química de monocristais metálicos e definiram sistemas modelo ideais para aplicação das técnicas de ciência de superfície conhecidas. Com o passar do tempo, a necessidade de compreender mais sobre a função dos catalisadores heterogêneos exigiu o conhecimento do comportamento catalítico das superfícies em condições mais próximas às das reações químicas, impondo uma mudança nas técnicas de caracterização. Originalmente elas eram realizáveis somente em superfícies “limpas” e em ultra alto vácuo. A tendência atual é adaptar as técnicas de caracterização para operarem também nos regimes de temperatura e pressão dos processos catalíticos, realizando análises *in situ*.

É também questionável a representação de um catalisador por um monocristal “perfeito”, pois os átomos participantes das imperfeições superficiais, por exemplo: dos degraus, discordâncias e vacâncias (sítios superficiais com coordenação menos saturada) são os maiores responsáveis pelo desempenho catalítico de um material. Essa é uma conclusão geral dos estudos fundamentais em ciência de superfícies. (FREUND, 2010)

As nanopartículas possuem discordâncias como parte inerente da estrutura delas. A fronteira entre dois planos de terminações superficiais distintas define uma linha de átomos menos saturados com papel catalítico semelhante ao das imperfeições superficiais dos monocristais. A fronteira entre três ou mais terminações define sítios muito particulares, com menor coordenação, portanto potencialmente muito mais reativos. Para nanopartículas, falar em defeitos deixa de ter o mesmo sentido do aplicável aos materiais sólidos não nanométricos.

4.3 Proposta de um catalisador modelo nanoporoso

Os modelos aqui denominados de terceira geração incorporam a totalidade dos detalhes estruturais e texturais dos catalisadores industriais. Incluem tanto a presença do suporte como a porosidade. São gerados a partir da dispersão de uma fase ativa em um sólido poroso com estrutura conhecida. Algumas estruturas naturalmente candidatas são os silicatos, as zeólitas e as diversas formas de carbonos (GUZMAN, 2010). Os complexos de coordenação construídos a partir de óxidos e ligantes orgânicos multidentados (*Metal-Organic Frameworks*) também formam estruturas cristalinas nanoporosas. A porosidade do sólido por vezes forma um sistema de canais e disponibiliza um caminho pelo qual os reagentes podem se difundir. O modelo assim concebido é tridimensional e permite dispersar uma concentração de sítios ativos com quantidades similares as de um catalisador industrial. Eles podem ser caracterizados também com as técnicas físico-químicas convencionais e ter seu desempenho avaliado nas condições em que operam. Dessa forma, é possível compreender a catálise como sistema, como um conjunto de partes interdependentes interagindo formando um todo, o sistema catalítico. Este é um conjunto dinâmico de conexões entre as partes constituintes, portanto um sistema complexo. A realização de sistemas modelo de terceira geração depende da possibilidade de conceber estruturas tridimensionais suficientemente ordenadas para permitir a investigação estrutural destas principalmente nas condições em que ocorrem as reações químicas.

Uma discussão importante para esse tipo de modelagem de catalisadores é acerca da dimensionalidade das nanoestruturas formadas. Os sólidos nanoporosos ordenados podem ter sistemas de canais lineares unidimensionais. Os métodos de deposição permitem dispersar átomos de fase ativa em sítios muito específicos na estrutura, produzindo sólidos tridimensionais com fase ativa de dimensão atômica (0). É possível preencher parcialmente o espaço dos nanocanais, gerando partículas de fase ativa com uma só dimensão. Há sistemas de canais lineares que se interceptam, gerando distribuições ainda mais complexas, possibilitando múltiplas formas de organização estrutural em um sistema topologicamente assim.

Em um artigo de revisão sobre os estudos fundamentais de catálise e ciência de superfícies, SOMORJAI (2007) descreveu a evolução dos modelos de catalisadores. Ele afirma a mudança de concepção, inicialmente em monocristais e atualmente,

representados também por nanopartículas puras ou suportadas em materiais com estrutura definida. Os modelos em monocristais deram contribuição à compreensão dos processos catalíticos, embora não representem adequadamente a complexidade dos catalisadores industriais, por não terem as mesmas características estruturais e texturais destes. Um esquema mostrando as gerações de catalisadores modelo heterogêneos está mostrado na figura 4.3.

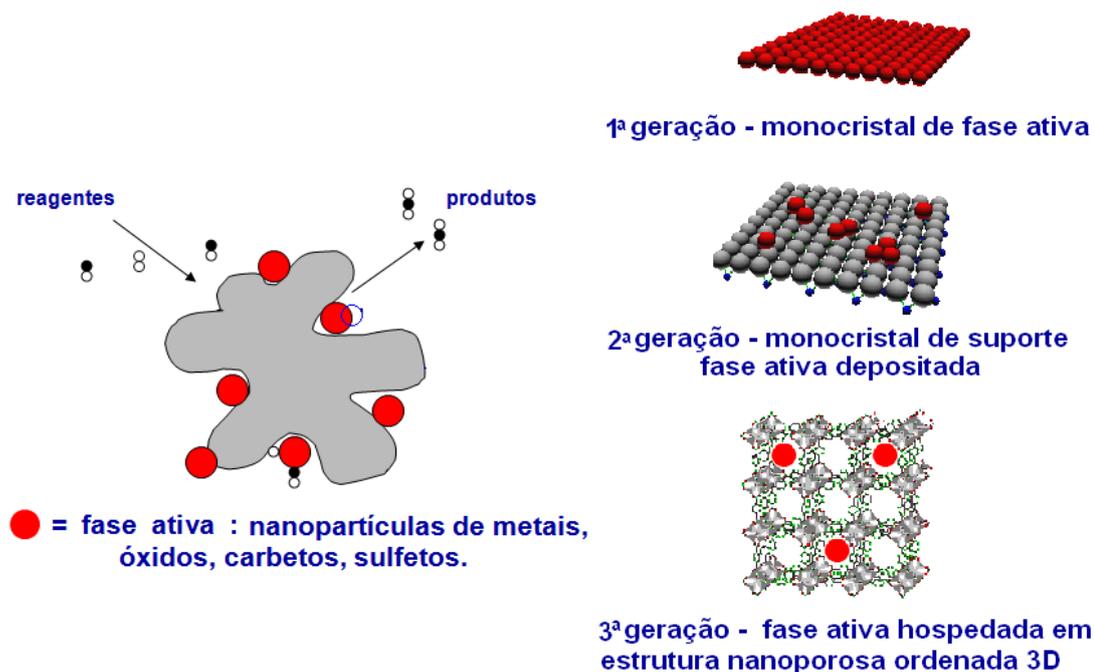


Figura 4.3 Representações de um catalisador heterogêneo típico (à esquerda) por modelos de primeira, segunda e terceira geração.

ZHOU *et al.* (2011) prepararam catalisadores modelo para a reação de hidrodessulfurização, impregnando microesferas de sílica com óxidos de molibdênio e níquel. A regularidade superficial do sistema facilitou a observação da distribuição da fase ativa por microscopia eletrônica de transmissão. SONG *et al.* (2006) sintetizaram um catalisador modelo com nanopartículas de platina em sílica mesoporosa SBA-15. Esse material possui um sistema de canais unidimensionais com diâmetros podendo chegar aos 90 Å.

A concepção dos modelos de terceira geração exige o conhecimento estrutural detalhado dos materiais a serem utilizados para modelar o suporte.

Capítulo 5

Materiais nanoporosos ordenados

Para realização dos modelos em três dimensões existem preferencialmente duas classes de materiais: as estruturas híbridas orgânico-inorgânicas (MOFs) e os sólidos inorgânicos nanoporosos. Esta última classe abrange as zeólitas e os materiais mesoporosos. Os MOFs são sólidos sintetizados e emergiram como uma classe de materiais com porosidades altas, valores de 90% em relação ao volume e grandes áreas específicas, tipicamente 3000 m²/g. A estrutura das zeólitas é conhecida há mais tempo, por serem materiais encontrados na natureza. Caracterizam-se por apresentarem espaços vazios, sejam estes canais ou cavidades na própria estrutura. Na zeólita faujasita, aproximadamente metade do volume da célula unitária é espaço vazio (BERGERHOFF *et al.*, 1956).

5.1 Compostos de coordenação organometálicos (MOF)

Devido às propriedades estruturais e texturais, os MOFs são candidatos potenciais nas aplicações tecnológicas em armazenamento de gases, sensores, peneiras moleculares e catalisadores (ZOU, 2010).

A estrutura típica dos MOFs combina duas unidades básicas: uma inorgânica, formada por um agregado óxido e outra orgânica, normalmente uma molécula ligante polidentada. Tomada como protótipo, a estrutura do MOF-5 possui como unidades inorgânicas agregados contendo quatro tetraedros ZnO₄ conectados pelos vértices a um oxigênio comum. A parte orgânica é o dicarboxilato de benzeno, uma molécula bidentada utilizada como ligante. Tal arranjo forma uma estrutura cristalina cúbica relativamente rígida, com poros interconectados de 12 Å por aberturas de 8 Å em diâmetro, conforme mostrada na figura 5.1.

A versatilidade estrutural e química desse tipo de material deve-se à possibilidade de escolher as dimensões dos poros e aberturas presentes de acordo com a dimensão linear da molécula ligante. Por esta razão, é possível conceber sólidos com geometrias e dimensões de poros projetadas especificamente para um tipo de aplicação

tecnológica específica. Também é possível modificar a química da fração inorgânica, fazendo a síntese com outros íons, inclusive elementos de transição. Essa versatilidade permite conceber uma variedade grande de estruturas de MOFs.

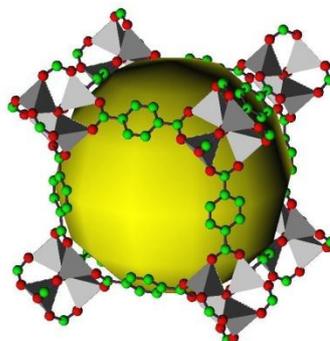


Figura 5.1 Estrutura do MOF-5 - 1/8 da célula unitária.

Existem MOFs com estabilidade térmica até cerca de 400°C. Essa estabilidade é surpreendente ao considerar que se trata de um material híbrido inorgânico-orgânico. Além da estabilidade, o fato de serem estruturas cristalinas permite estudá-las por métodos de difração de raios X ou de nêutrons. A ordem tridimensional desses materiais permite também o estudo da interação deles com gases em baixas temperaturas e a verificação da existência de locais preferenciais de sorção de moléculas no espaço dos poros utilizando técnicas de difração. KUBOTA *et al.* (2006) investigaram a adsorção de acetileno em CPL-1, uma estrutura MOF formada por cobre e ligante pirazina-dicarboxilato. Foi possível, através dos experimentos de difração conduzidos em várias temperaturas e pressão de 150 KPa, verificar as mudanças de fases estruturais do complexo formado pelo CPL-1 junto com o acetileno sorvida no volume vazio. Em um trabalho anterior do mesmo grupo de pesquisa (MATSUDA *et al.*, 2005) eles relataram a adsorção seletiva de moléculas de acetileno nas cavidades desse mesmo material.

5.2 Zeólitas

As zeólitas são outra classe de sólidos nanoporosos. São aluminossilicatos inorgânicos cristalinos contendo cavidades e canais de dimensões suficientes para permitir o trânsito de moléculas pela estrutura. São formadas por tetraedros TO_4 ($T = Si, Al$) conectados pelos vértices em uma rede tridimensional, portanto são da classe dos tectossilicatos na geologia. A carga negativa resultante da substituição de um silício por um alumínio na rede é localmente contrabalançada por um cátion mais fracamente

ligado a oxigênios da rede. Estes cátions são facilmente trocáveis por outros quando a zeólita é posta em contato com soluções ou com fontes de íons em estado sólido. São, por isso, denominados de cátions de compensação.

Quanto à topologia, as zeólitas formam redes 4-conexas, isto é, cada nó da rede é conectado a quatro outros nós pelos átomos de oxigênio. A partir dessa unidade constitutiva é possível gerar uma multiplicidade de estruturas tridimensionais, gerando múltiplos materiais com poros e canais de dimensões nanométricas, permitindo o trânsito de moléculas por eles.

As zeólitas são utilizadas em várias aplicações tecnológicas como catalisadores, adsorventes, peneiras moleculares, na separação e na purificação de gases. Este vasto campo de aplicações deve-se a capacidade de sintonizar as propriedades físicas e químicas deste tipo de material pela escolha da topologia, pelos tipos de canais e cavidades presentes e pela possibilidade de introduzir espécies no espaço dos nanoporos.

A reatividade química das zeólitas é dependente do tipo de cátion trocado. Se a compensação de carga for feita por um próton, este se situa próximo aos oxigênios da rede, resultando em um sítio ácido de Brønsted. As zeólitas contendo prótons como cargas de compensação são denominadas protonadas, gerando sólidos superácidos. A introdução de outros íons de compensação produz sítios ácidos de Lewis e cria potencialidades para aplicação das zeólitas nas reações catalisadas por este tipo de sítio. Por outro lado, a incorporação de cátions de transição como Cu^{+1} , Co^{+2} , Fe^{+2} aumenta a atividade das zeólitas nas reações de óxido-redução.

Nas zeólitas, os cátions univalentes se estabilizam quando são coordenados a dois ou três oxigênios da rede, normalmente ligados a sítios aniônicos na proximidade de um átomo de alumínio. Por outro lado, os cátions multivalentes requerem dois ou mais sítios aniônicos próximos para se estabilizarem. Existem várias formas possíveis de compensar as cargas. As propriedades físicas e químicas são bastante dependentes da maneira com que se dá essa compensação.

A presença de espécies com carga elétrica em uma estrutura zeolítica produz campos elétricos suficientes para polarizar moléculas confinadas no espaço dos nanoporos, resultando, por vezes, na ativação destas. Por causa da curvatura acentuada

do espaço das cavidades, as zeólitas podem ser consideradas como solventes em estado sólido (DEROUANE, 1998).

A capacidade das zeólitas de interagir com moléculas depende também da topologia delas. A geometria e o tamanho dos canais afeta a seletividade das reações que ocorrem nos nanoporos. Esse efeito é a seletividade de forma. A geometria e o tamanho dos nanoporos impõem restrições de espaço aos reagentes, aos produtos formados e aos estados de transição das reações catalisadas por zeólitas. Somente moléculas com dimensões apropriadas podem transitar pela estrutura, atingir os sítios ativos e se converter nos produtos (seletividade de reagente). As moléculas produzidas também devem ter dimensão para transitar pelos nanocanais (seletividade de produto). O espaço confinado dos nanoporos também impede a formação de estados de transição volumosos (seletividade de estados de transição). Percebe-se nesses casos também a influência da topologia sobre a seletividade das reações químicas com zeólitas como catalisadores.

As zeólitas são utilizadas nos processos industriais de separação de gases devido à capacidade de interagir de forma específica e diferenciada com determinadas moléculas. Uma tecnologia para separar misturas gasosas é a PSA-“pressure swing apparatus” (NEVES, 2005; CAVENATI, 2004). Esta técnica baseia-se na adsorção/dessorção seletiva de moléculas do gás considerado por um material poroso. A grande versatilidade química e estrutural das zeólitas as torna adequadas para essa aplicação.

Para esse tipo de aplicação, um dos problemas importantes na área de energia é a remoção de CO₂ de correntes de gás natural, fato gerador de várias pesquisas nessa área. Os fatores estruturais influentes na adsorção de CO₂ nas zeólitas foram estudados por BONENFANT *et al.*(2008). A presença e o tipo de cátion trocado, além da topologia e da relação Si/Al da rede induzem maior ou menor basicidade e campos elétricos diferenciados nos espaços das cavidades, provocando maior interação com a molécula de CO₂, pois esta possui momento quadrupolar. SHAO *et al.* (2009) mediram isotermas de adsorção de CO₂ e N₂ e registraram a maior seletividade para adsorção de CO₂ em zeólitas sintéticas. SEBASTIAN *et al.* (2009), ao medirem isotermas de adsorção de nitrogênio, oxigênio e argônio em zeólitas trocadas com cobalto, observaram alguma seletividade para nitrogênio. O fato provavelmente deve-se à maior interação das

moléculas de N₂ com os cátions de cobalto e foi confirmado pela alteração na frequência dos modos de vibração da molécula quando adsorvida, nas medidas de espectroscopia por infravermelho.

Dentre as topologias das zeólitas existentes, a faujasita (FAU) se destaca pela baixa densidade. Aproximadamente metade do volume da célula unitária dela é vazio quando está em estado desidratado. As zeólitas sintéticas X e Y são isoestruturais à faujasita, sendo diferentes nas relações atômicas entre silício e alumínio. A zeólita X tem Si/Al entre 1,0 e 1,5, enquanto a Y tem uma relação atômica Si/Al maior que 1,5. A fórmula química idealizada de uma faujasita (Y) é [Ca,Mg,Na₂]₂₉Al₅₈Si₁₃₄O₃₈₄.nH₂O. A estrutura cristalográfica dela foi descrita pela primeira vez por BERGERHOFF *et al.* (1958). Consiste em uma rede de simetria espacial Fm3m (cúbica), com parâmetro de rede a₀ em torno de 25 Å. É formada por um arranjo do tipo diamante de unidades cubooctaédricas, chamadas de unidades sodalitas (4⁶6⁸). Cada sodalita está conectada a outras quatro por prismas hexagonais formados por anéis duplos de seis membros (4⁶6²). Este arranjo resulta na formação de supercavidades, com diâmetro de 13,7 Å, conectadas por aberturas de diâmetro 7,4 Å, estas últimas formadas por anéis de 12 membros. O arranjo espacial formado pelas unidades mencionadas está mostrado na figura 5.2.

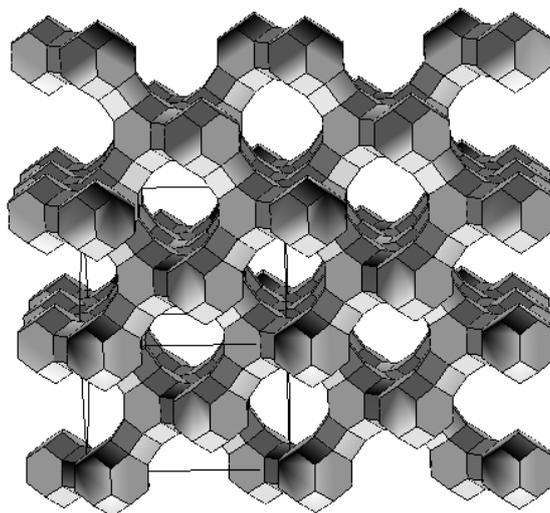


Figura 5.2 Estrutura topológica da faujasita vista a partir da direção <110>.

As faujasitas trocadas com cátions são sistemas bastante estudados, por causa da relevância delas para os processos industriais e petroquímicos. O conhecimento da distribuição dos diferentes cátions de compensação na estrutura é um dos aspectos principais para compreender os mecanismos de adsorção de moléculas e a influência

sobre a seletividade de reações catalisadas por esse material. FRISING e LEFLAIVE (2008) revisaram os trabalhos da literatura contendo informações sobre a localização dos cátions de compensação nas faujasitas. As técnicas mais frequentes para localizar os cátions são a difração de raios X de monocristais ou de pó, e difração de nêutrons.

A nomenclatura, a ocupação máxima e as coordenadas dos sítios de troca das faujasitas, de acordo com as convenções adotadas na literatura (FRISING E LEFLAIVE, 2008) estão mostradas na tabela 5.1.

Tabela 5.1 Nomenclatura dos sítios nas Faujasitas. As coordenadas fracionárias x , y , z se referem ao grupo de simetria $Fd3m$, com origem no centro de simetria de inversão. (FRISING E LEFLAIVE, 2008).

Nome	Mult.	Localização dos sítios catiônicos de troca nas Faujasitas		
		Cavidade	Definição	coordenadas
I	16	Prisma Hexagonal	No prisma hexagonal. Em coord. octaédrica quando está no centro do prisma. Em coord. tetraédrica quando fora do centro.	$0,0,0$ ou $\varepsilon,\varepsilon,\varepsilon$
I'	32	Cavidade sodalita	Na cavidade sodalita, próximo à janela hexagonal do prisma hexagonal	x,x,x
II'	32		Na cavidade sodalita, próximo à janela hexagonal da supercavidade.	x,x,x
U	8		No centro da cavidade sodalita	$1/8,1/8,1/8$
II	32	Supercavidade	No centro da janela hexagonal entre a cavidade sodalita e a supercavidade	x,x,x
II*	32		Na supercavidade, próximo à janela hexagonal para a cavidade sodalita	x,x,x
III	48		Na supercavidade, na interseção de dois planos de simetria	x,x,z
III'	96 ou 192		No lado interno da supercavidade	x,x,z ou x,y,z
IV	8		No centro da supercavidade	x,x,x
V	16		No centro do anel de 12 membros	$1/2,1/2,1/2$

SEO *et al.* (2013) investigaram a estrutura de zeólita Y trocada com cobalto utilizando difração de monocristais com luz síncrotron. Eles determinaram a estrutura de dois cristais com graus diferentes de hidratação: um completamente desidratado e o outro contendo aproximadamente quatro moléculas de água por célula unitária. Observaram, na zeólita desidratada, íons Co^{+2} ocupando os sítios I, I' e II da estrutura enquanto no material parcialmente desidratado, os íons ocupavam os sítios I', II', II e III'. No processo de desidratação, os íons Co^{+2} se moveram para o centro do prisma hexagonal.

As estruturas de faujasitas X trocadas com cobalto também foram determinadas por BAE e SEFF (2009). Nos monocristais analisados por difração de raios X, os sítios I', II e III' foram ocupados por íons de cobalto. Os cristais medidos estavam parcialmente desidratados.

Existem várias referências de trabalhos científicos sobre o uso de zeólitas para hospedar fases ativas de catalisadores. ANPO *et al.* (2009) estudaram a reatividade de espécies de óxidos de transição (Ti, V, Mo, Cr) incorporadas na estrutura de zeólitas na tentativa de obter fotocatalisadores com sítios ativos isolados. Os agregados óxidos confinados nas cavidades foram caracterizados por várias técnicas espectroscópicas *in situ*: absorção de raios X, infravermelho, fotoluminescência e ressonância paramagnética eletrônica. Os autores observaram a eficiência dessas espécies nas fotorreações de decomposição de óxidos de nitrogênio, nas reações de redução de CO_2 com H_2O para produzir metano e metanol e na oxidação preferencial de CO em presença de hidrogênio.

Inspirados nos catalisadores biológicos de oxirredução, RIVALLAN *et al.* (2010) conceberam catalisadores de zeólitas contendo ferro com atividade para decomposição de óxido nítrico. Segundo os autores, hospedar um centro cataliticamente ativo em uma estrutura de zeólita pode proporcionar um ambiente químico análogo ao das porfirinas de metais. Essa similaridade de é devida à distribuição uniforme de poros e à capacidade de selecionar moléculas, propriedades presentes tanto nas zeólitas quanto nas porfirinas. Os autores RIVALLAN *et al.* (2010) também demonstraram a equivalência entre esses dois sistemas através de cálculos de química quântica.

Em aplicações diferentes da catálise, BAREA *et al.* (2005) estudaram o comportamento magnético de partículas subnanométricas de cobalto confinadas nas cavidades de uma zeólita ZSM-5. Eles optaram por incorporar o cobalto na referida zeólita, substituindo parcialmente os átomos de silício tetraédrico da estrutura. As nanopartículas localizadas nas cavidades foram obtidas após tratamento brando em atmosfera redutora. Os autores observaram a redução da temperatura de transição ferromagnética-paramagnética devido ao tamanho reduzido das partículas de cobalto. Este comportamento era previsto teoricamente, mas não tinha sido observado experimentalmente antes, provavelmente pela dificuldade em estabilizar partículas de cobalto em dimensões subnanométricas. A ideia de hospedá-las nas cavidades provou ser efetiva para confiná-las a essas dimensões.

5.3 Sílicas mesoporosas

Similares às zeólitas, as sílicas e aluminossilicatos mesoporosos são estruturas obtidas através da polimerização de precursores de silicatos utilizando-se cristais líquidos como direcionadores de estrutura na síntese (CORMA, 1997). Estes definem um sistema de poros com dimensões controladas, variando de 15 a 100 Å de diâmetro. São considerados materiais parcialmente ordenados, por terem simetria em apenas duas dimensões espaciais.

A possibilidade de hospedar nanopartículas no espaço dos poros faz as sílicas mesoporosas serem materiais apropriados para realização de catalisadores-modelo. AGLAYOGLU *et al.* (2009) projetaram catalisadores para a hidrogenação de CO₂ pela dispersão de dois tipos de fases ativas nos poros de uma sílica MCF-17. Uma delas consistia em nanopartículas de cobalto e a outra, nanopartículas bimetálicas de platina-cobalto, todas com dimensões controladas em torno de 100 Å. Segundo os autores, o material assim concebido pode ser considerado um sistema modelo para a catálise, porque tanto a fase ativa como o suporte tem estrutura conhecida. Eles caracterizaram o sistema por técnicas convencionais e várias técnicas *in situ*. Dentre as técnicas *in situ*, utilizaram microscopia eletrônica de transmissão, espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS) e absorção de raios X (EXAFS) para caracterizar os catalisadores, concluindo que o cobalto permanece em estado reduzido durante a reação de hidrogenação do CO₂ quando há presença de platina. Entretanto, a platina segrega para a superfície das partículas bimetálicas durante a reação, impedindo o acesso dos reagentes aos sítios

ativos de cobalto. Nos catalisadores monometálicos, o cobalto permanece parcialmente reduzido no curso da reação.

5.4 Caracterização de estrutura

A maior limitação ao tratar experimentalmente os catalisadores heterogêneos é caracterizá-los quanto à estrutura de superfície. As dificuldades surgem por serem sólidos suportados em materiais porosos e por serem formados por partículas de fase ativa com dimensões nanométricas. A caracterização química, textural e a avaliação de desempenho catalítico dispõem de técnicas bem estabelecidas e utilizadas há bastante tempo pela comunidade catalítica, portanto não há necessidade de discutí-las mais detalhadamente. O recurso utilizado para contornar esse problema nos modelos de primeira e segunda geração é expor toda a superfície a um ambiente de vácuo para poder utilizar as técnicas estruturais disponíveis, particularmente a difração de elétrons e microscopia de ponta de prova, por exemplo. Por outro lado o catalisador modelo em material nanoporoso ordenado tem outras características:

- É potencialmente mais representativo de um catalisador heterogêneo, por incluir os poros como parte integrante do sistema catalítico;
- A superfície cataliticamente ativa faz parte do cerne do material;
- Tem ordenamento espacial em três dimensões.

Essas particularidades tornam possível o uso de técnicas de física de estado sólido, em especial a difração de raios X ou de nêutrons para caracterizar estruturalmente o sistema catalítico, inclusive nas condições reacionais, viabilizando análises *in situ*. O espaço reacional dentro dos nanoporos passa a ser parte integrante do sólido cristalino por construção e, por isso, torna-se acessível para as técnicas de determinação de estruturas cristalinas.

A matéria condensada é formada por uma distribuição de espécies atômicas organizadas em interações mais fortes ou mais fracas. Para as energias envolvidas nos processos químicos não há necessidade de considerar a possibilidade de acontecerem reações nucleares, portanto as espécies atômicas se conservam. As transformações, quando ocorrem, são no padrão de conexões entre as espécies atômicas. Identificamos em um átomo um núcleo responsável pela preservação da identidade atômica e elétrons os participantes das ligações químicas. Conhecer a estrutura da matéria condensada

significa, portanto, conhecer a distribuição dos núcleos e elétrons em um determinado volume do espaço. A presença de um núcleo em uma posição no espaço está associada a maior concentração de elétrons próximos a ele, pois existem muitos estados eletrônicos localizados no entorno da carga nuclear, correspondentes aos orbitais mais internos os quais preservam a identidade atômica. Este fato mostra a importância de se determinar a densidade dos elétrons nos estudos envolvendo matéria condensada.

5.4.1 Determinação da densidade de elétrons

A partir da distribuição espacotemporal dos elétrons é possível compreender a estrutura da matéria e fazer a conexão entre a estrutura e as propriedades físicas, químicas e tecnológicas. Também é possível verificar a existência de ligações entre espécies e monitorar as transformações destas. No caso específico dos materiais nanoporosos, a distribuição dos elétrons também pode indicar a presença de matéria no volume dos nanoporos.

Existem basicamente duas formas para mensurar a distribuição dos elétrons em um material. Uma delas é teórica e parte da mecânica quântica. Consiste em resolver a equação de Schrödinger para o sistema formado pelos elétrons interagindo entre si e com os núcleos. Essa abordagem, ainda que seja considerada *ab initio*, requer sempre aproximações e uma configuração inicial para começar. A solução da equação de Schrödinger para um sistema de muitos elétrons é iterativa e dependente de muitas aproximações físicas. Por exemplo, a aproximação de Born-Oppenheimer (LEVINE, 1999, p. 366) considera o movimento dos elétrons muito mais rápido do que o movimento nuclear e a aproximação de campo autoconsistente (SCF) considera o movimento de cada elétron dependente apenas da interação com um campo resultante da soma de todos os outros elétrons do sistema (LEVINE, 1999, p. 485). A necessidade de fazer aproximações faz com que os resultados produzidos por essa metodologia teórica tenham sempre que ser confrontados com algum experimento para permitir a validação deles.

A outra forma de inferir sobre a distribuição dos elétrons é experimental. Através da análise dos dados de difração de raios X ou da difração de elétrons (ZUO, 2004) pode-se obter informação sobre essa distribuição. Como a interação dos raios X com os elétrons é muito mais intensa do que com os núcleos, as intensidades espalhadas pelos raios X são determinadas quase exclusivamente pela distribuição dos elétrons em

um material. Desta forma, a difração de raios X é a técnica escolhida para se determinar a distribuição de elétrons em sólidos (KORITSANSZKY e COPPENS, 2001).

Na atualidade, os avanços na área de instrumentação e de processamento computacional permitiram mapear a distribuição eletrônica em um material. Os desenvolvimentos técnicos mais relevantes foram: a disponibilização de fontes de radiação muito intensas (luz síncrotron), a invenção de novos detectores para tornar a aquisição de dados mais rápida e os novos softwares para interpretação e visualização dos resultados.

Em uma substância cristalina, a determinação completa da distribuição dos elétrons requer o conhecimento de todos os fatores de estrutura $|F(hkl)|$ das reflexões, com suas respectivas fases $\phi(hkl)$. Na prática, a experimentação de difração é limitada, seja pelas incertezas nas medidas dos valores de intensidades, seja pelo comprimento de onda da radiação utilizada no experimento. Este último produz um corte no número de reflexões observadas na experiência, limitando a resolução máxima alcançável para obter a distribuição dos elétrons.

O acesso à densidade de elétrons “real” é limitado pelo próprio experimento. Apesar disso, é possível construir modelos representativos para a densidade eletrônica por métodos matemáticos e validá-los por comparação com os resultados de difração de raios X.

5.4.2 Método de Rietveld

Quando um modelo estrutural, mesmo incompleto, é conhecido, pode-se usar um método de refinamento de estruturas para obter um modelo mais completo. No caso da difração de pó, por exemplo, pode-se fazer uso do método de Rietveld (1969). Ele fundamenta-se em modelar a densidade eletrônica (ou nuclear, no caso de difração de nêutrons) da matéria cristalina por uma soma de contribuições de átomos ou íons individuais independentes, localizados em posições médias dentro da célula unitária de um cristal. A partir da densidade média do modelo $\langle \rho_m \ r \ \rangle$, os fatores de estrutura $F(H)$ podem ser calculados por uma transformação de Fourier:

$$F(H) = \int_{\text{célula}} \langle \rho_m(r) \rangle e^{-2\pi i r \cdot H} d^3r \quad (5.1)$$

onde a densidade na célula é aproximada por uma soma de contribuições individuais dos átomos (ou íons) constituintes do modelo inicial :

$$\rho_m(r) = \sum_{j=\text{átomos}} \rho_{at j}(r - r_j) \quad (5.2)$$

$$H = ha^* + kb^* + lc^* \quad (5.3)$$

onde r_j é a posição do j-ésimo átomo na célula unitária.

$$r_j = xa + yb + zc \quad (5.4)$$

A partir dos fatores de estrutura é possível calcular o padrão de difração de pó do modelo proposto e, em certos casos, até parametrizar e ajustar (otimizar) o modelo de forma a reproduzir os dados experimentais, considerando algum critério de convergência para a qualidade do ajuste. Os critérios de convergência mais utilizados baseiam-se em alguma métrica de diferenças entre o difratograma experimental e o difratograma modelado e/ou entre as intensidades experimentais e intensidades modeladas.

Uma observação acerca desta metodologia é que se trata de um refinamento, isto é, necessita de um modelo previamente conhecido para a estrutura, ainda que seja incompleto. Outra observação é que o modelo limita a forma da densidade eletrônica a uma soma de contribuições esféricas. Este limite impede-o de reproduzir detalhes estruturais pelo fato da distribuição de elétrons por vezes não ser localizada. O modelo de “soma de esferas” não pode tratar casos onde se observa a não localidade dos elétrons, íons e átomos. Ele não é capaz de descrever as distribuições de elétrons em ligações covalentes, nem tratar os casos de condutividade eletrônica e/ou iônica em sólidos, por exemplo.

No caso específico dos materiais nanoporosos, a presença de matéria no espaço dos poros e canais também pode dar origem a não localidades, isto é, a matéria pode estar distribuída nos poros de forma a não ser facilmente modelável por uma soma de contribuições atômicas “esféricas”. Essa não localidade é ainda mais severa quando o material é submetido às condições reacionais envolvendo temperaturas altas, provocando movimentação térmica acentuada das espécies sorvidas.

5.4.3 Método de maximização de entropia

Outro método de tratar os dados de difração de raios X é através da maximização da entropia. Ele foi desenvolvido mais recentemente a partir da teoria da informação (COLLINS, 1982), e se propõe a achar a distribuição de elétrons mais provável em um material, consistente com as observações dos fatores de estrutura experimentais.

O método da entropia máxima tem fundamentos similares aos da termodinâmica estatística. Ele parte da representação de um sistema considerado, no caso uma célula unitária de um material cristalino, por um conjunto de m subdivisões desta célula (pixels), onde serão distribuídos N elétrons. Como na termodinâmica estatística, define-se um ensemble microcanônico onde cada uma das configurações é uma possível distribuição dos elétrons nas m subdivisões da célula.

Uma unidade de informação é um conjunto das populações de elétrons nos m *pixels*, considerando que cada um deles pode conter qualquer número de elétrons, desde que soma de todas as populações seja N . Uma configuração é dada pelo conjunto de populações:

$$n_1, n_2, n_3, \dots, n_m \quad (5.5)$$

A quantidade de configurações possíveis no *ensemble* é calculada pelo número de maneiras de distribuir N partículas indistinguíveis em m *pixels*:

$$\Omega = \frac{N!}{n_1! n_2! n_3! \dots n_m!} \quad (5.6)$$

Desta forma, a entropia do *ensemble* é:

$$S = \ln \Omega = \ln N! - \sum_{i=1}^m \ln n_i! \cong -N \sum_{i=1}^m \rho'_i \ln \rho'_i \quad (5.7)$$

Onde:

$$\rho'_i = \frac{n_i}{N} ; \quad \sum_{i=1}^m \rho'_i = 1 \quad (5.8)$$

O método da entropia máxima considera a busca pela função densidade que maximiza a entropia S , em relação aos ρ'_i na equação 5.7. Se não se conhece nenhuma outra informação sobre o sistema, exceto o número de elétrons $F(H = 0) = N$, então a distribuição de maior entropia será equiprovável dentro do espaço de uma célula unitária. Esta distribuição é, por vezes, denominada *equal a priori* por não privilegiar nenhum dos *pixels*.

Havendo um conhecimento prévio sobre a distribuição de probabilidades de encontrar elétrons nos *pixels* (τ'_i), a variação de entropia $S(\rho) - S(\tau)$ é:

$$\Delta S = -N \sum_{i=1}^m \rho'_i \ln \frac{\rho'_i}{\tau'_i} \quad (5.9)$$

Uma experiência de difração de raios X produz um conjunto de fatores de estrutura observados $|F_{obs} H|$ e incertezas $\sigma_{obs} H$ sem informações sobre as fases. No caso da difração de pó, quando uma reflexão é isolada, isto é, não superposta a outras reflexões, a informação proveniente dela pode ser considerada independente. A presença de uma reflexão isolada é uma informação válida sobre a distribuição dos elétrons e restringirá a busca da entropia máxima em um domínio de distribuições de densidades consistentes com a observação do referido fator de estrutura.

A implementação matemática consiste em buscar os valores de densidade que satisfaçam o critério de maximizar:

$$S = -N \sum_{i=1}^m \rho'_i \ln \rho'_i \quad (5.10)$$

Sujeito ao vínculo do conhecimento de um dos fatores de estrutura F_{obs} , junto com a incerteza experimental associada σ_{obs} :

$$F_{obs}(H) - F_{calc}(H) \leq \sigma_{obs}(H) \quad (5.11)$$

onde:

$$F_{calc}(H) \cong N \sum_{i=1}^m \rho'_i e^{-2\pi i r_i \cdot H} \quad (5.12)$$

Através do método dos multiplicadores indeterminados de Lagrange, é possível definir uma nova função S' a partir de S :

$$S' = S - \lambda(F_{obs} H - F_{calc} H - \sigma_{obs}(H)) \quad (5.13)$$

A maximização da função S' com respeito aos terá como resultado a densidade eletrônica consistente com o fator de estrutura observado e, ao mesmo tempo, compatível com o critério de entropia máxima. Ao final da maximização, pode-se conhecer o multiplicador de Lagrange.

O ganho de informação sobre a densidade é proveniente do vínculo imposto pela observação de um fator de estrutura de uma reflexão isolada. É possível então, conceber uma estratégia para aumentar a informação acerca das densidades de elétrons no sistema estudado. Tomamos como informação conhecida *a priori* uma densidade equiprovável dentro da célula unitária, correspondente ao não conhecimento de nenhum dos fatores de estrutura. Para o primeiro fator de estrutura observado a partir de uma reflexão isolada, em ordem crescente de ângulo de Bragg, inferimos uma densidade eletrônica pelo critério de entropia máxima impondo o vínculo de observação do referido fator de estrutura. A nova densidade calculada será considerada uma informação prévia para iterar o mesmo processo com os próximos fatores de estrutura das outras reflexões isoladas observadas.

Tomando-se por conhecimento prévio uma densidade de elétrons equidistribuída, pode-se então incorporar progressivamente as informações dos fatores de estrutura com suas respectivas incertezas experimentais. Assim, espera-se que a informação proveniente desses fatores de estrutura produza uma distribuição de densidades com forma cada vez mais representativa da distribuição de elétrons procurada.

Na prática, as experiências de difração de raios X têm outro limite técnico: não se conhecem, em geral, as fases das ondas de radiação espalhadas pela matéria relativas à fase da radiação incidente. Este fato é denominado problema das fases e implica no conhecimento apenas dos módulos dos fatores de estrutura. Para estruturas com simetria de inversão (centrossimétricas) as fases podem assumir os valores 0 e 180°, fazendo com que o fator de estrutura seja conhecido a menos de um sinal positivo ou negativo.

Outro problema particular da difração de pó é a superposição de picos. Em um difratograma de pó, as informações provenientes das múltiplas direções do cristal são projetadas em uma só dimensão, de forma que os picos podem superpor por coincidência/proximidade de distâncias interplanares de conjuntos de reflexões. No caso de superposição de picos, pode-se também incorporar no algoritmo de maximização da entropia o conhecimento do valor de intensidade do conjunto de picos.

Embora existam trabalhos fazendo uso de variações do método de maximização da entropia de informação para o estudo de adsorção de moléculas em materiais nanoporosos em baixas temperaturas: IZUMI e MOMMA (2011), KITAURA (2002), KUBOTA (2006), MATSUDA (2005), IKEDA (1998), não encontramos registros do uso deste método para estudar as modificações estruturais em sistemas catalíticos utilizando difração *in situ* até a presente data.

Capítulo 6

Materiais e Métodos

A catálise modelo é estudada tradicionalmente pelo método analítico. O comportamento do catalisador é descrito em termos dos eventos de átomos ou moléculas isolados que ocorrem numa superfície ou num sítio ativo. Em geral, utilizam-se técnicas de ciência de superfícies em ambiente de ultra alto vácuo. A interação com moléculas específicas acontece por deposição em pressões muito baixas, da ordem de 10^{-6} mBar, durante alguns segundos e em temperaturas da ordem de 4 a 77 K para estabilizar a estrutura do adsorbato a fim de poder ser estudado estruturalmente com as técnicas de ultra alto vácuo.

A metodologia utilizada nesse trabalho envolve a construção de modelos de catalisadores de terceira geração em silicatos com estrutura de topologia faujasita. A fase ativa contém cobalto e estudaremos a interação desses modelos com as moléculas de água, dióxido de carbono. A incorporação de fase ativa foi feita através da troca iônica, permitindo a inserção de átomos de cobalto em sítios específicos na estrutura da faujasita.

Duas classes de técnicas de caracterização físico-químicas foram utilizadas. As técnicas convencionais monitoraram a síntese do modelo quanto à composição química, textura e estrutura. Com este propósito, foram utilizadas respectivamente a fluorescência de raios X e a difração de raios X. A difração de raios X *in situ* para investigar as interações envolvendo fase ativa e moléculas no espaço reacional dos nanoporos.

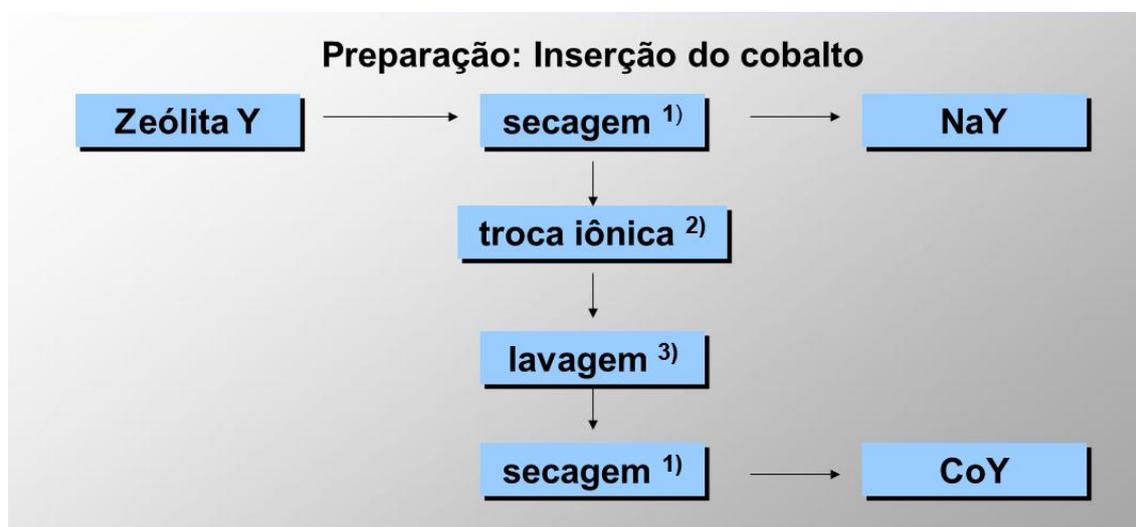
Para obter informações acerca da estrutura do catalisador e dos complexos formados pelo modelo de catalisador e moléculas em interação, foram utilizadas metodologias avançadas para o tratamento de dados de difração de raios X *in situ*. Como a estrutura é o fator limitante para compreensão do sistema catalítico, essas metodologias foram aplicadas na tentativa de obter a máxima informação estrutural nas condições em que ocorrem as interações físicas e químicas. Para cumprir este objetivo, utilizam-se o método de Rietveld e o de entropia máxima. Desta forma, a estrutura

conjunta formada pela interação do catalisador é compreendida de forma integrada, evitando o reducionismo. O ponto a ser destacado é que o sistema pode ser estudado nas condições de temperatura, pressão e vazão de moléculas dos catalisadores industriais.

6.1 Síntese e nomenclatura dos modelos

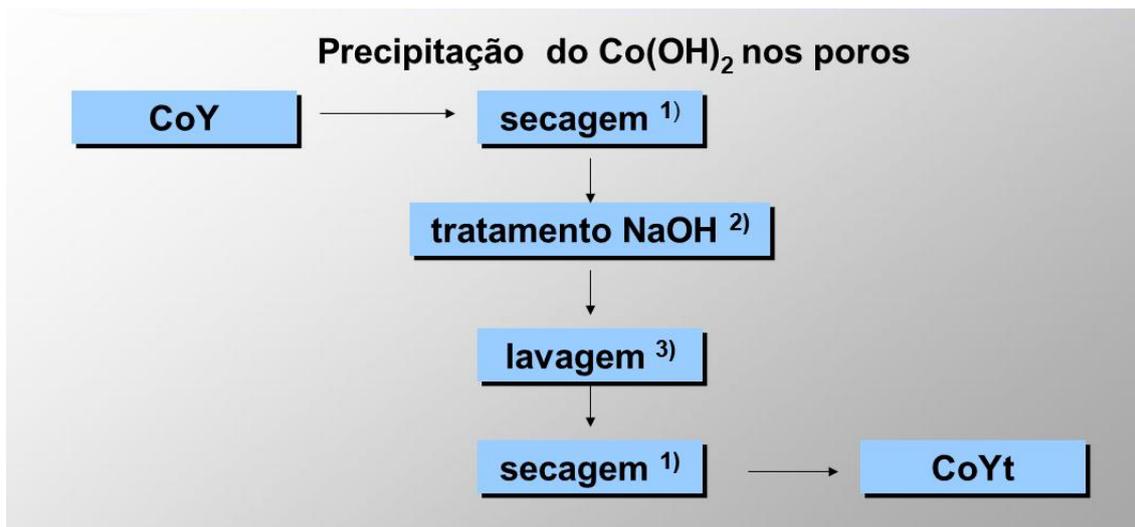
Os catalisadores modelo foram sintetizados em silicatos com topologia Faujasita. O silicato, sob forma de pó foi uma zeólita inicialmente saturada com sódio, designada por NaY, cedida pelo Instituto de Pesquisas Tecnológicas de São Paulo (IPT-SP). A incorporação do cobalto foi feita por troca iônica, em uma solução aquosa de nitrato de cobalto hexahidratado na concentração 0,1 molar, material denominado CoY. A partir de CoY, foi produzido um outro modelo contendo cobalto precipitado nos canais da zeólita por tratamento com solução de hidróxido de sódio com concentração 0,1 molar. Este último foi denominado CoYt.

Os procedimentos detalhados para obter os modelos estão esquematizados nos fluxogramas das figuras 6.1 e 6.2.



- 1) Secagem em estufa para dessorção de impurezas presentes nos poros;
- 2) Troca iônica, em solução aquosa de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,1M) 24 h; em temperatura ambiente;
- 3) Lavagem até o filtrado não apresentar concentração apreciável de nitrato de cobalto;

Figura 6.1 – Etapas de preparação do modelo CoY



- 1) Secagem em estufa para dessorção de impurezas presentes nos poros;
 2) Tratamento em solução de NaOH(0,1 M) por 15 min, temperatura ambiente ;
 3) Lavagem;

Figura 6.2 – Etapas de preparação do modelo CoYt

6.2 Composição química - medidas texturais

A técnica utilizada para determinação da composição química foi a fluorescência de raios X. Esta análise utiliza uma fonte de raios X com energia suficiente para remover elétrons dos níveis de energia mais internos dos átomos presentes na amostra. A ionização produz um “buraco” em uma camada eletrônica interna de um destes átomos. Essa situação é instável, de tal forma que elétrons de níveis de energia mais altos tendem a transitar para tapar esse “buraco”. O processo dá origem à emissão de radiação com comprimentos de onda característicos do referido átomo. Dessa forma, pela análise da radiação emitida pela amostra, é possível identificar e quantificar os elementos nela presentes.

As análises de fluorescência foram realizadas em um espectrômetro sequencial marca Rigaku, modelo RIX 3100 com tubo de Ródio, operando com potência de 4KW e vácuo controlado de 13 mbar na câmara de análise. As amostras, sob a forma de pó, foram prensadas sob a forma de pastilhas, tomando-se o cuidado de secá-las e mantê-las aquecidas a 150 °C em uma placa metálica antes de serem introduzidas no equipamento, para evitar a sorção de espécies durante a preparação. Os elementos analisados foram Na, Si, Al, Co, e os resultados explicitados em teor mássico dos óxidos Na_2O , SiO_2 , Al_2O_3 e CoO .

As medidas texturais foram feitas através da técnica de adsorção física de nitrogênio em temperaturas próximas a de condensação do N₂ (-196° C). Ela permite determinar o volume de poros e a área específica dos modelos de catalisadores. A adsorção física nessas condições é inespecífica, acontecendo em toda extensão da superfície dos materiais. O objetivo das medidas de fisissorção é saber se os processos para inserir a fase ativa criaram algum bloqueio no sistema de nanocavidades da zeólita. As medidas foram realizadas em um equipamento marca Micromeritics modelo ASAP 2020. As amostras, sob a forma de pó, foram submetidas a uma secagem a 100 C por 24 horas e um pré-tratamento em vácuo por 1h a 300° C para eliminar espécies sorvidas nos nanoporos. A determinação da área específica foi feita pelo método BET (BRUNAUER).

6.3 Espectroscopia de absorção ultravioleta e visível

A espectroscopia de absorção da radiação na região do ultravioleta (190-380 nm) e do visível (380-800 nm) fornece informações sobre a coordenação de íons de transição. A absorção de luz ocorre quando há mudança no estado energético dos elétrons de valência, que são promovidos de um estado fundamental para estados de energia mais elevada.

A técnica de espectroscopia de refletância difusa (DRS) foi utilizada com o objetivo de se identificar a coordenação das espécies de cobalto presentes nas amostras. As análises foram realizadas em um equipamento Varian Cary 5000, equipado com acessório de refletância difusa, marca Harrick, de geometria Praying Martins, com câmara de reação. Os espectros foram obtidos na faixa de comprimento de onda de 200 a 800 nm, compreendendo as regiões visível e ultravioleta do espectro.

A função Schuster-Kubelka-Munk (SKM) $F(R)$ é usada para apresentar os espectros.

$$F R = \frac{(1 - R)^2}{2R} \quad (6.4.1)$$

6.4 Caracterização por difração de raios X convencional

As medidas foram realizadas para confirmar a estrutura dos modelos, através de comparação de seus difratogramas de pó com padrões de referência. A difração também pode detectar a presença de outras fases cristalinas que poderiam aparecer após a inserção do cobalto na estrutura da zeólita. Foi utilizado um difratômetro marca Rigaku, modelo DMax 2200 com tubo de cobre e monocromador de grafite no feixe secundário e detector cintilador de um único canal. As medidas foram efetuadas em temperatura ambiente.

6.5 Caracterização por difração de raios X *in situ*

Dois arranjos experimentais foram utilizados: um no laboratório do Núcleo de Catálise da COPPE (NUCAT) e outro no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) em Campinas/SP.

O equipamento para realizar medidas de difração *in situ* no Núcleo de Catálise foi o difratômetro descrito na caracterização convencional, no qual foi instalada uma câmara de reação Anton Paar, modelo XRK900. Um esquema simplificado do dispositivo experimental está mostrado na figura 6.3.

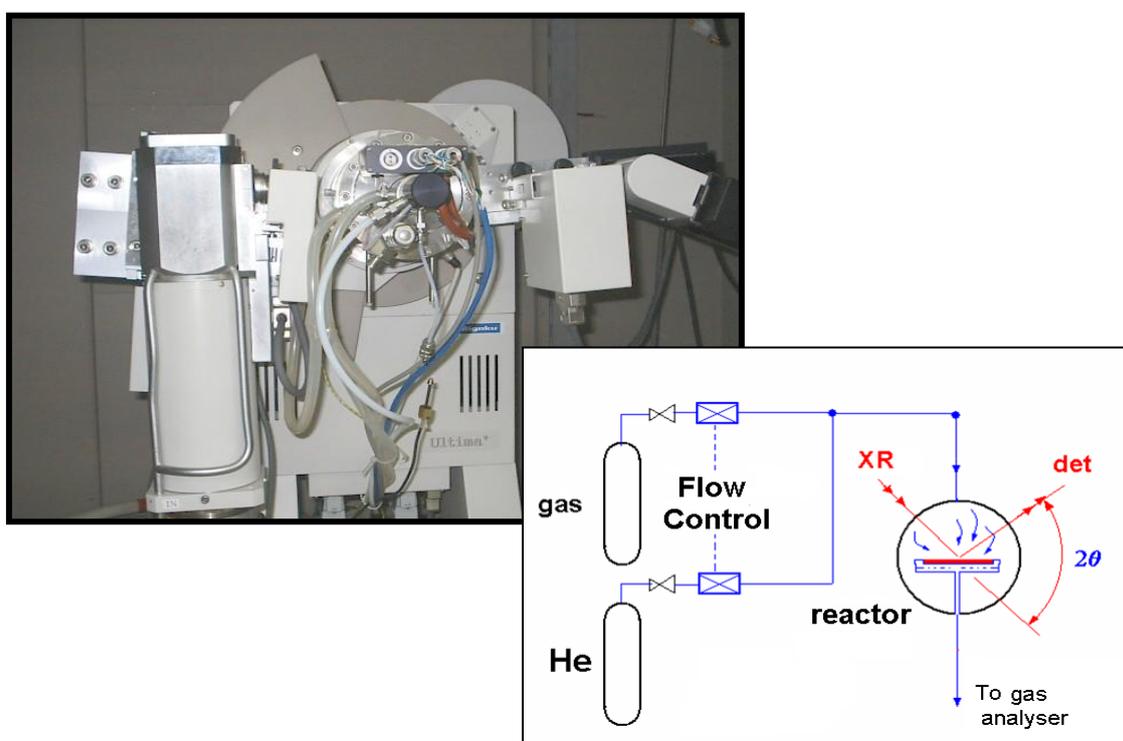


Figura 6.3 – Reator Anton Paar acoplado ao difratômetro de pó

A câmara permite realizar medidas no intervalo de temperatura, desde ambiente até 900° C sob fluxo de gases em pressões de até 10 bar. Neste reator, os gases atravessam o pó do material a ser analisado. Os gases instalados foram hélio, oxigênio, hidrogênio e CO₂, com as vazões estabelecidas através de controladores mássicos (MKS instruments) previamente calibrados para os respectivos gases.

Para estudar a interação com água, foi instalado um saturador na linha de hélio e a pressão parcial de água foi controlada através da temperatura do saturador, tomando-se o cuidado de aquecer a tubulação dos gases em temperaturas maiores que a do saturador para impedir a condensação de água na linha de alimentação.

Para as medidas de reatividade, uma parte da corrente dos gases de saída foi direcionada a um espectrômetro de massas marca Balzers, modelo QMS200 com detetor do tipo “Faraday”. A configuração permitiu avaliar os produtos de reação e monitorar simultaneamente as modificações estruturais no curso das reações.

O arranjo experimental para as medidas realizadas no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), cujas fotos estão mostradas na figura 6.4, utilizou a linha de luz XPD. Nessa linha de luz, um forno modelo “Arara” foi montado em um goniômetro Huber de seis eixos. Ele consistiu em um sistema de alimentação de gases e de saturação de água bastante similar aos do sistema instalado no NUCAT. Neste dispositivo, os gases passam tangencialmente à superfície e não atravessam o pó do material analisado.



Figura 6.4 – Goniômetro Huber da linha XPD do LNLS e forno Arara montado (foto da direita).

O registro dos difratogramas de raios X foi feito por um detector de estado sólido Mythen 1K, de 1024 canais, tornando a aquisição dos dados extremamente rápida, em torno de 5 min para cada difratograma. Também houve a possibilidade de escolher o comprimento de onda da radiação, pelo ajuste no monocromador da linha. Para experimentos em materiais contendo cobalto, foi utilizado um comprimento de onda maior que o da borda de absorção K do cobalto (1,6083 Å), evitando assim a emissão das linhas $K\alpha$ e $K\beta$ por fluorescência nos átomos de cobalto da amostra. Desta forma, o sinal de “background” é bastante reduzido.

Neste trabalho, utilizamos tanto a metodologia de Rietveld, como a maximização de entropia para tratar os dados de difração de raios X. O método de Rietveld foi utilizado para confirmar a estrutura da zeólita de partida e dos modelos contendo fase ativa de cobalto. O software utilizado para análise de dados foi o Fullprof (RODRIGUEZ-CARVAJAL, 1993). O método de maximização da entropia foi utilizado para acompanhar as transformações estruturais *in situ* do sistema modelo com moléculas em interação. O software utilizado na maximização foi o *Prima* (DILANIAN e IZUMI, 2003). Para visualização tridimensional das densidades de elétrons foi utilizado o programa *Vesta* (MOMMA e IZUMI, 2013).

O esquema proposto para o tratamento de dados pelas duas metodologias está mostrado nas figuras 6.5 e 6.6:

a) Rietveld

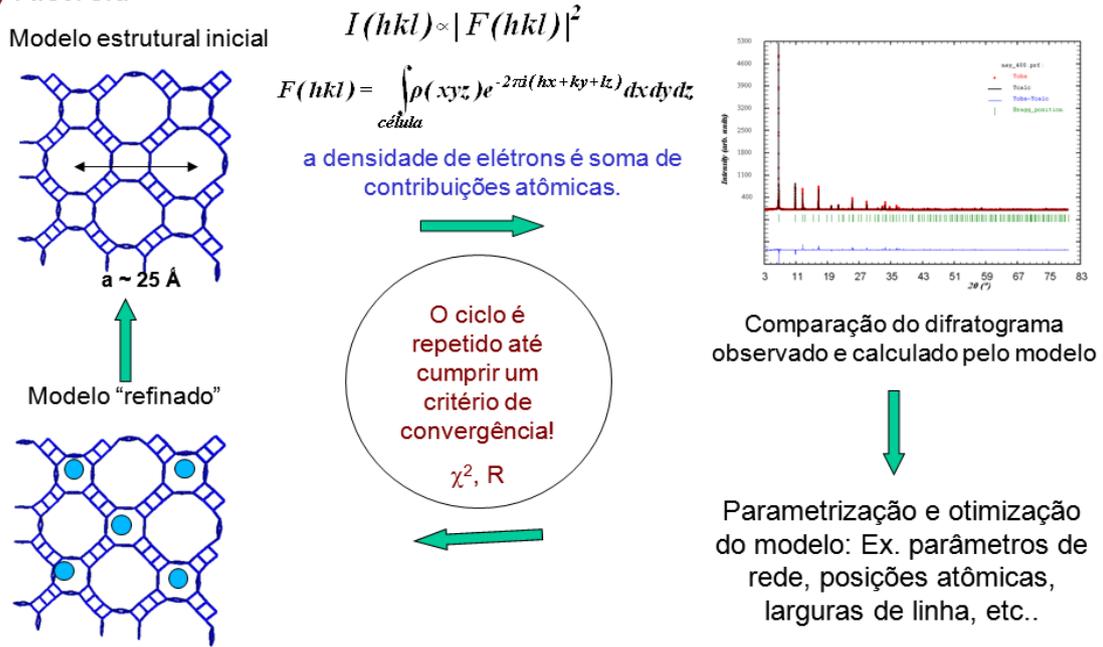


Figura 6.5 – Refinamento de estruturas pelo método de Rietveld.

b) Maximização da entropia de informação (MEM)*

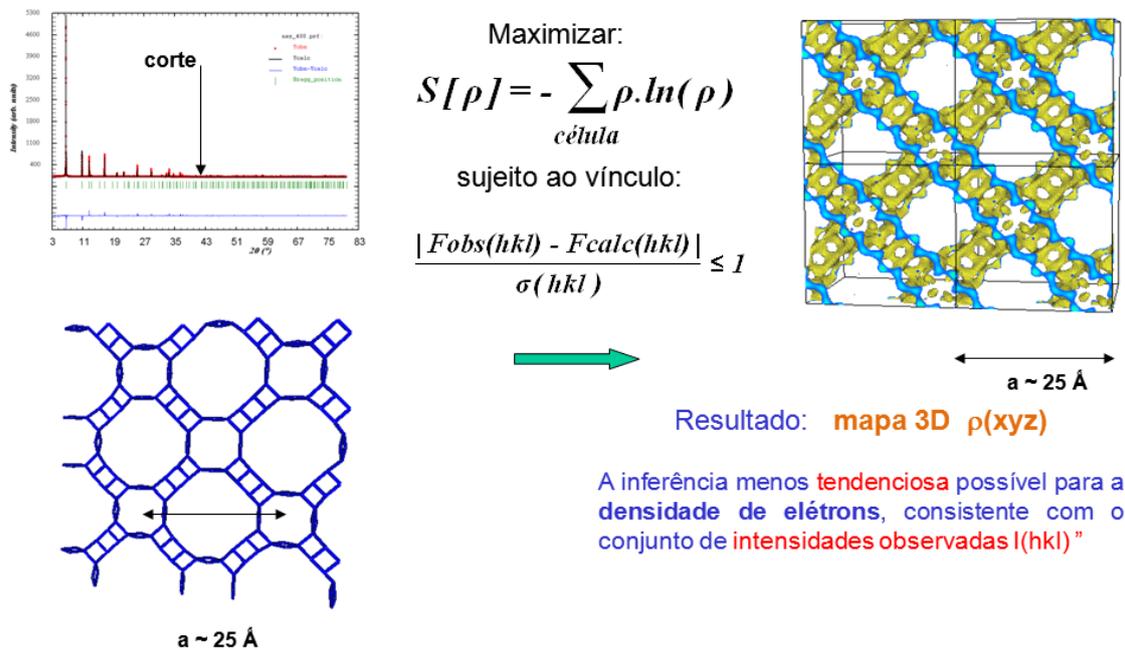


Figura 6.6 - Obtenção da densidade dos elétrons pelo método da maximização da entropia de informação.

Capítulo 7

Resultados e Discussão

7.1 Composição química

Os resultados obtidos para a composição química mássica por fluorescência de raios X estão mostrados na tabela 7.1, juntamente com as fórmulas para o conteúdo de uma célula unitária, calculadas a partir dos dados de análise química. O número total de elétrons foi obtido somando-se os números atômicos das espécies contidas na célula unitária. Essa informação permite estimar a contribuição deles para o espalhamento de radiação X.

Tabela 7.1 Composição química dos modelos e fórmulas proposta das células unitárias.

Amostra	%				Fórmula	é/célula
	Na ₂ O	CoO	Al ₂ O ₃	SiO ₂		
NaY	13,6(2)	-	22,4(2)	63,8(3)	Na ₅₆ Al ₅₆ Si ₁₃₆ O ₃₈₄	6320
CoY	4,23(3)	10,8(2)	22,6(2)	62,4(4)	Co ₁₉ Na ₁₈ Al ₅₆ Si ₁₃₆ O ₃₈₄	6415
CoYt	9,93(2)	9,89(2)	21,3(2)	58,9(4)	Co ₁₈ Na ₄₃ Al ₅₆ Si ₁₃₀ O _{384+x}	6579

A zeólita NaY está completamente substituída por íons de Na. A relação atômica é de um sódio para cada alumínio, significando equilíbrio eletrostático, pois cada alumínio produz uma carga unitária negativa no retículo. No modelo CoY, há substituição parcial do sódio pelo cobalto, respeitando o equilíbrio de cargas elétricas, se considerarmos os íons de cobalto como divalentes. Após tratamento com hidróxido de sódio para produzir CoYt não houve perda apreciável de cobalto, mas o material incorporou uma quantidade significativa de sódio, aparentemente não respeitando o balanço de cargas elétricas. Como o tratamento com NaOH precipitou hidróxido de cobalto nas cavidades da zeólita, o íon saiu das posições de compensação de carga para formar outra estrutura. Cerca de 6 átomos de cobalto por célula unitária permaneceram

nas posições de compensação, enquanto 12 migraram para formar óxido de cobalto dentro do sistema de canais da zeólita. Como as pastilhas das amostras foram aquecidas antes da análise, houve formação de óxido.

7.2 Identificação da Estrutura

Para confirmar a estrutura dos modelos sintetizados foram feitas medidas de difração de raios X com equipamento de fonte convencional. Os difratogramas estão mostrados na figura 7.1.

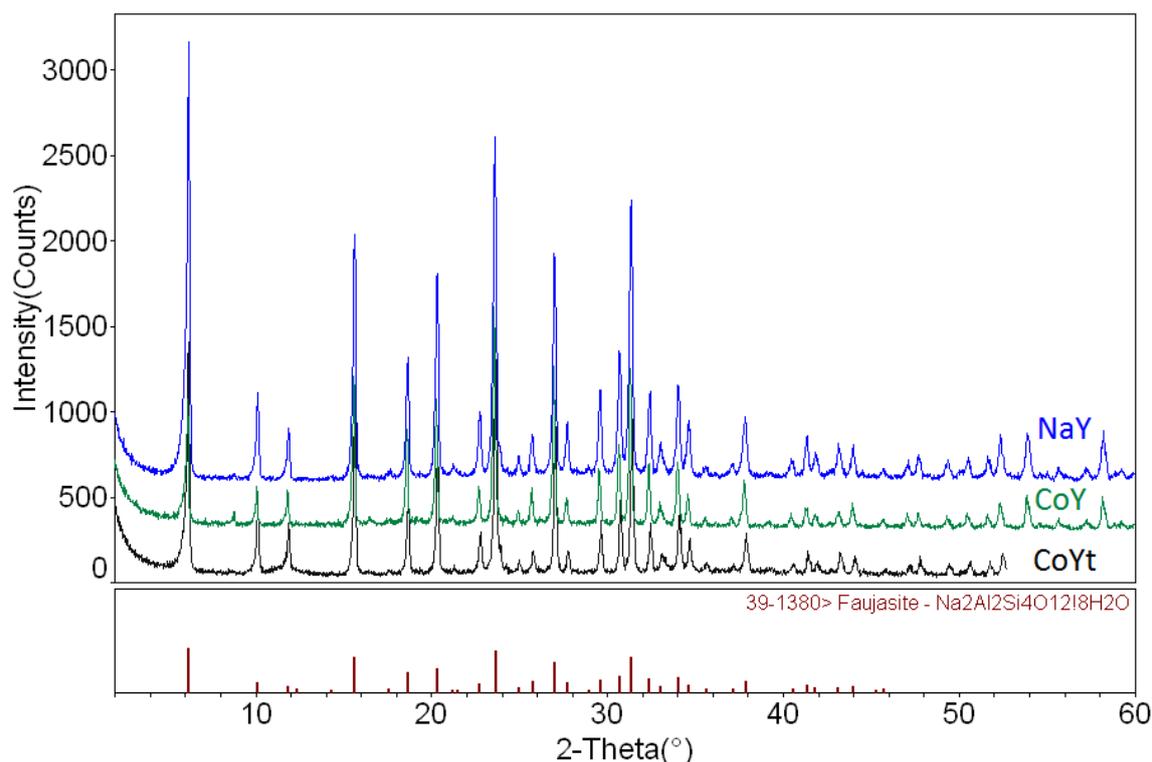


Figura 7.1 Difratogramas dos modelos NaY, CoY e CoYt em temperatura ambiente e a comparação com o banco de dados PDF-2, ficha 39-1380.

O padrão de difração da zeólita original NaY é característico de Faujasita sob forma sódica, por comparação com os padrões do banco de dados de estruturas inorgânicas PDF-2 (ICDD, 1998). É uma estrutura cúbica, com grupo de simetria espacial Fd3m. No difratograma do modelo CoY, observam-se alterações nas intensidades relativas dos picos ao serem comparados com os NaY. Essa variação deve-se provavelmente às diferentes densidades de elétrons de sódio e cobalto e diferentes localizações das espécies compensadoras de carga nos dois materiais. Os parâmetros de rede foram obtidos pelo refinamento de posição angular dos picos, indexando-os através

da fórmula característica para estruturas cúbicas: $d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}}$, obtendo os valores para NaY: $a = 24,697 \text{ \AA}$, CoY: $a = 24,664 \text{ \AA}$ e CoYt: $a = 24,636 \text{ \AA}$.

Os resultados de difração evidenciaram que a incorporação de fase ativa não alterou a simetria da rede da zeólita, nem apareceram novas fases cristalinas. Nota-se uma diminuição da intensidade difratada global nos difratogramas dos materiais contendo cobalto por eles absorverem muito a radiação $\text{CuK}\alpha$. TANG *et al.* (2003) consideram esse decréscimo de intensidade como perda de cristalinidade, mas uma inspeção dos fatores de absorção de raios X das amostras, calculados através da composição química indica a possibilidade de haver uma diminuição de cerca de 40% na intensidade nas amostras contendo cobalto ao serem comparadas com as que contém sódio, por causa da diferença entre os coeficientes de absorção de raios X ($\text{Cu K}\alpha$) do sódio e do cobalto (respectivamente 29.7 e $321 \text{ cm}^2/\text{g}^3$). Não foram evidentes mudanças de tamanhos de domínios cristalinos, nem tendência à amorfização, pois as larguras dos picos não aumentaram significativamente após a inserção do cobalto.

7.3 Avaliação por espectroscopia de absorção ultravioleta e visível

O espectro de absorção de radiação ultravioleta-visível da amostra CoY em temperatura ambiente, figura 7.2, mostra uma banda em 520 nm , característica de complexos $\text{Co}^{+2}(\text{H}_2\text{O})_6$ octaédricos. Para maiores temperaturas, o espectro passa a ser correspondente ao de Co^{+2} em coordenação tetraédrica com três bandas em 534 , 584 e 653 nm . Além dessas três, também há outra banda em 300 nm , de Co^{+2} em coordenação trigonal.

Em temperaturas menores que 300° C , os espectros de CoYt, figura 7.3, mostram a banda de absorção em 300 nm , característica de cobalto em coordenação trigonal. Acima de 300° C , a absorção é significativamente maior, pois as espécies de hidróxido ($\text{Co}(\text{OH})_2$) formam óxido (Co_3O_4) com o aquecimento, aumentando muito a absorção.

³ Dados da International Table for Crystallography, vol C, p. 200-206 (1995).

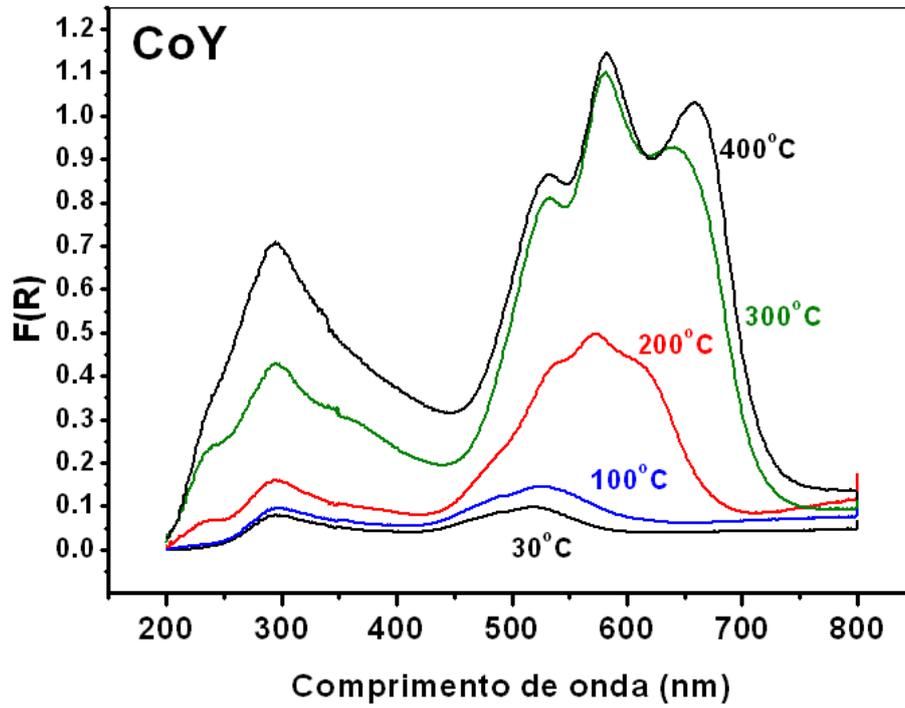


Figura 7.2 Espectro de absorção UV-VIS do modelo CoY com aquecimento em He

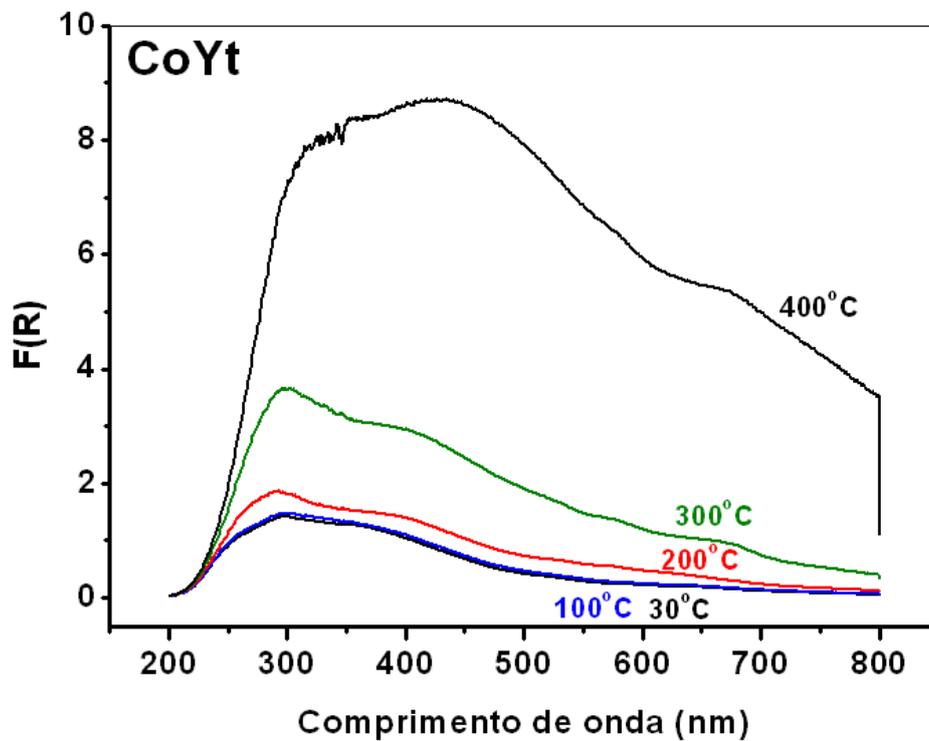


Figura 7.3 Espectro de absorção UV-VIS do modelo CoYt com aquecimento em He

7.4 Estudos *in situ* dos catalisadores modelo – interação com H₂O e CO₂

Os estudos *in situ* foram feitos para compreender as mudanças na estrutura dos modelos durante a interação com as moléculas de H₂O e CO₂ para verificar a adequação da metodologia proposta. Consideramos o catalisador interagindo com as moléculas como uma totalidade, tratando-o como um sistema, de forma similar à utilizada para a compreensão da função dos catalisadores enzimáticos. Nesses sistemas procura-se resolver tanto a estrutura da enzima sozinha, como a do complexo enzima-substrato. Essa abordagem foi utilizada, pois a caracterização estrutural durante a reação química é um dos fatores limitantes na compreensão do princípio de operação de um catalisador heterogêneo.

Algumas questões surgem em relação ao tema estrutura: existe alguma relação entre a estrutura do espaço nanoporoso e a das moléculas sorvidas? Há alguma modificação na estrutura do catalisador e na localização dos íons de compensação durante a interação com H₂O e CO₂?

Um modelo de catalisador heterogêneo necessita, em primeiro lugar, ter um espaço de nanoporos livre para ser acessível às moléculas envolvidas na reação. Também é preciso conhecer as condições que propiciam a existência de moléculas nos nanoporos e compreender como elas interagem com a estrutura e com os sítios ativos. Os experimentos foram planejados para primeiro caracterizar o espaço nanoporoso, depois compreender a interação dos sólidos com moléculas de H₂O e finalmente, estudar estruturalmente *in situ* as reações envolvendo os catalisadores e as moléculas da reação.

Por construção, os modelos têm estrutura periódica em três dimensões, conseqüentemente a alteração da população de matéria nos nanoporos deve produzir modificações nos padrões de difração de raios X. Portanto, para realizar esses estudos estruturais utilizamos extensivamente a difração *in-situ*, isto é, feita no sistema em interação.

Fizemos dois conjuntos de experimentos, um no laboratório do Núcleo de Catálise da COPPE, utilizando difratômetro com fonte de raios X convencional e o outro, utilizando a linha de luz síncrotron XPD do LNLS. Os instrumentos foram descritos com detalhe no item 6.4.4, ressaltando que os comprimentos de onda das

radiações utilizadas foram diferentes: $\lambda=1,54056 \text{ \AA}$ no difratômetro do Nucat e $\lambda=1,65306 \text{ \AA}$ no difratômetro da linha de luz XPD. Este último foi escolhido por ser um pouco maior que o comprimento de onda de absorção K do cobalto, que é de $1,608 \text{ \AA}$. Com uma radiação de energia insuficiente para produzir a fotoemissão do cobalto, evitam-se os efeitos de fluorescência causadores de *background* acentuado nos difratogramas dos materiais contendo esse metal.

Por difração, os estudos acompanharam as etapas de calcinação e a interação com moléculas de água e dióxido de carbono.

7.3.1 Etapa de calcinação

Nessa etapa, o propósito é verificar se a calcinação produz a limpeza da “superfície” dos poros. Para compreender a interação do catalisador com uma determinada espécie molecular, é necessário produzir superfícies atômicamente limpas, livres de qualquer espécie sorvida da atmosfera. Nos modelos em cristais planos, essa limpeza é praticada em ambiente de vácuo, com íons de alta energia e temperatura, e monitorando por técnicas de ciência de superfície. No preparo dos catalisadores convencionais utiliza-se a calcinação em ambiente oxidante e em temperaturas altas. Para realizá-la nos modelos, utilizamos uma vazão volumétrica de 50 ml/min de O_2/He e aquecimento desde a temperatura ambiente até 400°C com taxa de 5°C/min mantendo-os por 4 horas nesta temperatura. Dessa forma foi possível acompanhar as mudanças estruturais durante a calcinação, através da difração de raios X *in situ*.

Por interagir com a atmosfera, as moléculas presentes nos modelos de catalisadores recém-preparados devem ser água e dióxido de carbono, por serem os componentes do ar com maior pressão de vapor e considerando o efeito de condensação capilar. Dessa forma, o espaço dos nanoporos deve estar completamente cheio de espécies nas condições ambientes. Por essa razão, o objetivo dessa etapa é conhecer os detalhes estruturais dos materiais no estado calcinado, avaliando a possibilidade de produzi-los com superfícies internas atômicamente puras. É necessário dispor de um método para verificar a limpeza da superfície.

Os padrões de difração de NaY, CoY e CoYt após a calcinação estão dispostos na figura 7.4.

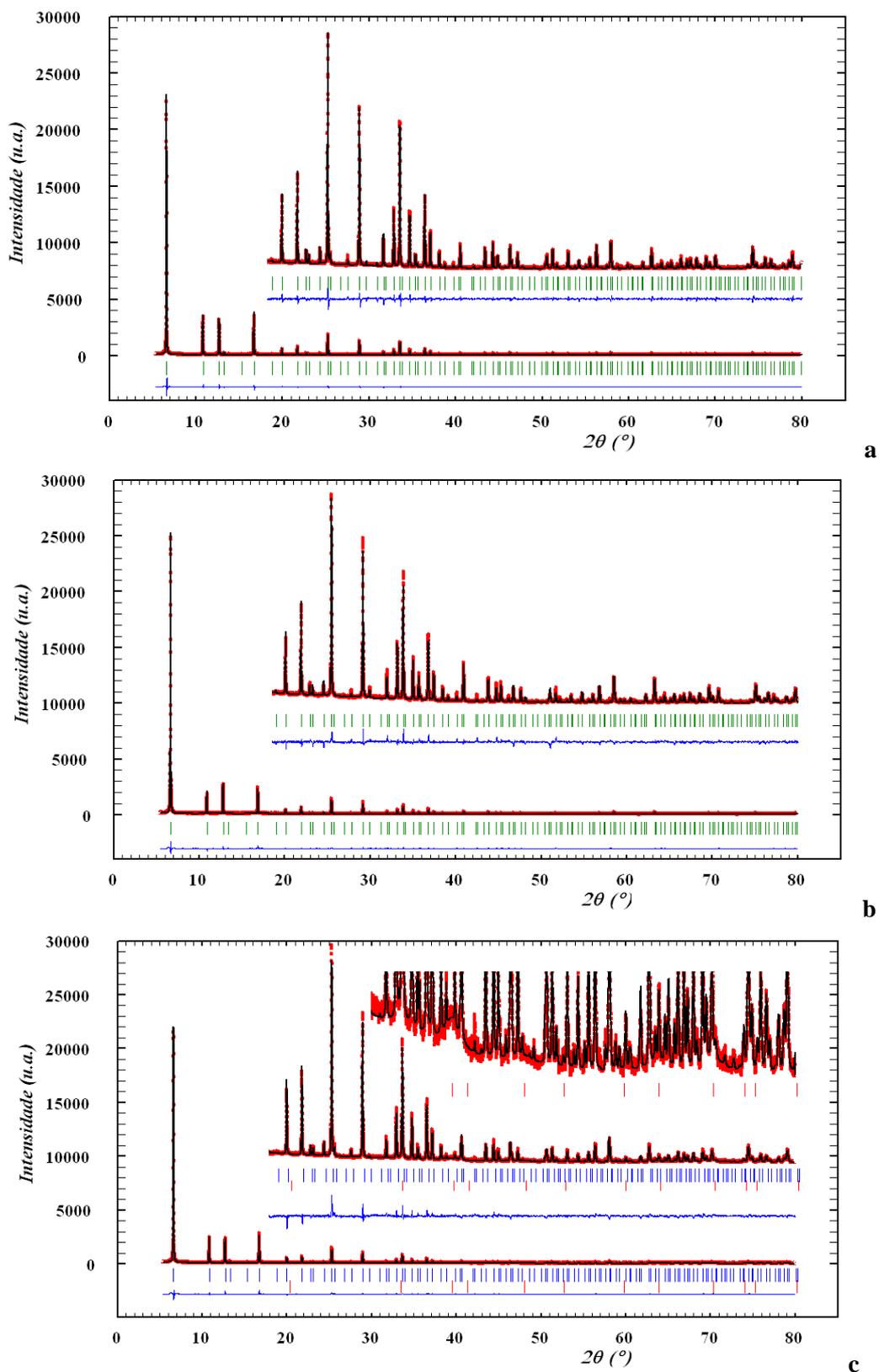


Figura 7.4 Refinamento de Rietveld dos modelos (pontos pretos: dados experimentais, a linha vermelha: difratograma calculado, e linha azul: diferença entre a intensidade observada e a calculada). **a)** NaY calcinado a 400°C ; **b)** CoY calcinado a 400°C ; **c)** CoYt calcinado a 400°C ; destaque superior mostrando a presença de nanopartículas (~ 30 Å) de Co_3O_4 .

Os modelos NaY e CoY são sistemas de uma única fase cristalina tipo faujasita. O modelo CoYt tem, além dessa fase, partículas segregadas de cerca de 30 Å de óxido de cobalto. Pela calcinação, o hidróxido precipitado nas cavidades maiores se converteu em nanopartículas de Co_3O_4 . Elas não mostraram tendência a sinterizar, provavelmente por estarem confinadas na estrutura dos maiores canais da zeólita.

Em todos os modelos percebe-se durante a calcinação o crescimento muito acentuado dos picos do difratograma no intervalo angular inicial ($2^\circ < 2\theta < 16^\circ$), enquanto a intensidade dos picos com ângulos de Bragg maiores que 40° ficaram praticamente inalteradas. Essa característica suscita uma questão sobre quais seriam as informações contidas nas variações de intensidades dos picos de ângulos menores. Estas devem estar relacionadas à sorção de moléculas na estrutura porosa do material.

Os difratogramas de raios X dos modelos calcinados assemelham-se aos difratogramas simulados a partir dos dados estruturais das zeólitas desidratadas (TREACY e HIGGINS, 2007). No estado calcinado, a metodologia de refinamento de Rietveld foi utilizada, permitindo confirmar a estrutura, calcular os parâmetros de rede, as populações e posições dos cátions trocáveis. No caso do modelo bifásico CoYt, com a introdução da fase Co_3O_4 foi possível calcular a concentração mássica e estimar o tamanho dos domínios cristalinos de óxido gerados dentro dos poros da zeólita em cerca de 30 Å. Os parâmetros obtidos nos refinamentos de Rietveld dos modelos calcinados estão dispostos na tabela 7.2.

Apesar do retículo da faujasita ser relativamente rígido, a rede contrai quando os íons de cobalto substituem o sódio, pois o raio iônico do Co^{+2} é menor do que o de Na^+ . Por essa razão, o parâmetro de rede de CoY é menor que o de NaY. CoYt tem parâmetro intermediário, maior que o de CoY e mais semelhante ao de NaY. A incorporação do sódio no processo de tratamento com hidróxido permitiu a reposição dos sítios de sódio da estrutura, pois uma parcela significativa dos íons de cobalto se deslocou dos sítios de compensação para gerar partículas de óxido. Este resultado está de acordo com os valores apresentados de composição química.

Nos materiais desidratados, os íons de Co^{+2} têm mais afinidade pelos sítios I e I', e os de Na^+ , pelo sítio II. Por possuírem carga elétrica maior e tamanho menor, o cobalto prefere os ambientes onde possa se coordenar com um número maior de

oxigênios e o sítio I é o de máxima coordenação. Se estiverem completamente desidratados, os íons Co^{+2} tendem a ocupar a posição no centro do prisma hexagonal (I).

Tabela 7.2 Parâmetros obtidos a partir dos refinamentos de Rietveld dos difratogramas dos materiais calcinados a 400° C ($\lambda=1,65306\text{Å}$).

		NaY	CoY	CoYt
Parâmetro de rede	$a(\text{Å})$	24,7769(1)	24,5597(1)	24,7328(1)
Fator de escala	S	7,69E-5	7,21E-5	7,13E-5
Distribuição de cátions	I	7,5 Na	12,4 Co	4,0 Co
	I'	15,6 Na	3,8 Co	14,8 Na
	II	29,4 Na	17,0 Na	28,4 Na
Métricas de concordância do ajuste ⁴	R_{Bragg}	5,78	4,15	3,26
	R_p	10,2	9,80	10,3
	R_{wp}	12,8	10,8	11,0
	χ^2	2,06	2,96	2,86

Nos modelos, foi necessário caracterizar o espaço das cavidades, pois é por onde as moléculas podem transitar. Em um material periódico tridimensional, a difração fornece essa informação através da reconstrução da densidade de elétrons no sistema. O mapa da densidade de elétrons mostra de forma bastante evidente o contraste entre regiões onde há maior ou menor concentração de matéria.

Um limite existe para gerar o mapa a partir das informações da difração, pois a experiência só permite o acesso às amplitudes das ondas difratadas e não às fases delas.

⁴ $R_{Bragg} = \frac{\sum |I_{obs}(hkl) - I_{calc}(hkl)|}{\sum I_{obs}(hkl)}$; $R_{wp} = \left\{ \frac{\sum w_i [Y_i(obs) - Y_i(cal)]^2}{\sum w_i [Y_i(obs)]^2} \right\}^{1/2}$;
 $\chi^2 = (R_{wp}/R_{exp})$. (MCCUSKER *et al.*, 2009).

A partir do conhecimento prévio da estrutura e a relativa concordância do refinamento, pode-se assumir um ponto de partida para o conjunto das fases, aquele seria produzido no espalhamento de radiação pelos átomos do modelo estrutural. Também é razoável supor que a sorção de moléculas não muito densas não afeta muito as fases das ondas difratadas. Além disso, nos estudos de interação, a adição de moléculas pode ser feita de forma progressiva e controlada no laboratório, possibilitando tratar o problema das fases de forma “perturbativa”. Caso a interação ocorra em sítios definidos na estrutura, seria possível conceber um ciclo de refinamento, partindo do material calcinado, adicionando progressivamente moléculas e examinando simultaneamente as modificações das intensidades do difratogramas, calculando onde poderiam ser os sítios de interação delas pelo método da síntese de Fourier, incorporando-as ao modelo estrutural.

Os sucessivos estados de sorção poderiam ser estudados através do refinamento de Rietveld, por exemplo, se a interação com as moléculas acontecesse em sítios bem definidos. Conhecendo o conjunto das fases, pode-se reconstruir o mapa da densidade de elétrons, bastante instrutivo para examinar a distribuição de matéria nas cavidades da zeólita. Para gerá-los, além da informação das fases, é necessário ter o conjunto de intensidades (amplitudes) observadas. Estas foram extraídas de cada padrão de difração pelo procedimento proposto por Armel le Bail (2005), fundamentado na equipartição das intensidades observadas em um conjunto de picos superpostos, sem ponderá-los por nenhum modelo estrutural.

Entre os dois métodos propostos para reconstruir as densidades, o de Fourier e o da maximização da entropia, esse último tem a vantagem de produzir densidades eletrônicas exclusivamente positivas, facilitando a localização de alguma densidade não inclusa no modelo estrutural utilizado para estimar as fases. Os mapas obtidos são tridimensionais. Para facilitar a visualização deles, foram apresentados em projeção na direção c , somando os valores de densidade no intervalo de coordenadas fracionárias de $z=0$ a $1/4$. Esta escolha permite a visualização do interior dos maiores canais, da cavidade sodalita e identificação dos sítios de troca iônica I, I', II e III.

As várias formas utilizadas para representar a estrutura da faujasita neste trabalho estão mostradas na figura 7.5.

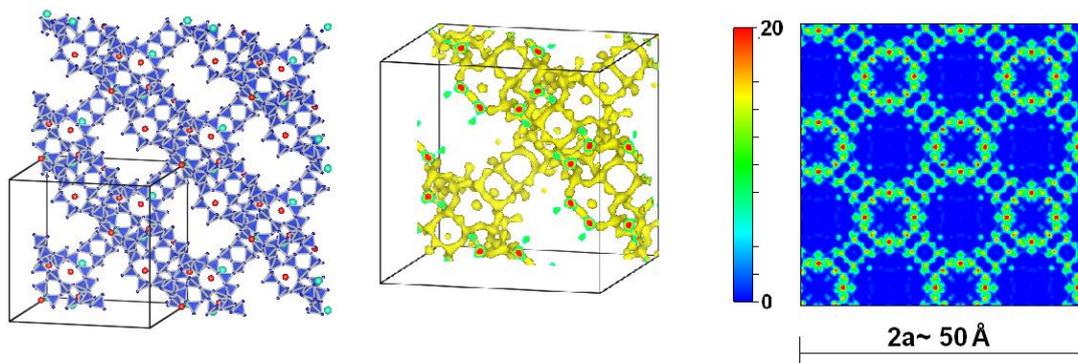


Figura 7.5 Representação da estrutura da faujasita: a) poliédrica TO_4 , b) densidade eletrônica e c) projeção da densidade na direção $\langle 001 \rangle$ de $z=0$ a $\frac{1}{4}$.

O mapa das densidades de NaY calcinada a 400°C , figura 7.6, mostra além do esqueleto da rede, a localização dos íons de compensação. O Na ocupa os sítios I, I' e II na cavidade maior, coordenado com 3 oxigênios na parede hexagonal da sodalita que se comunica com o sistema maior de canais. Há um resíduo de moléculas de água no centro da cavidade sodalita, percebido como uma densidade mais difusa neste sítio.

Comparando com o mapa de densidades de NaY, o de CoY, figura 7.7, mostra maior concentração de elétrons nos sítios I e I' e menor no sítio II, confirmando a preferência dos íons mais carregados e menores pelos locais de mais possibilidades de coordenação. O mapa de CoYt, mostrado na figura 7.8 é similar ao de NaY, com menor densidade nos sítios I e I' e maior concentração de elétrons no sítio II.

A condição de calcinação foi suficiente para deixar o espaço dos canais livre de moléculas adsorvidas, com exceção das cavidades sodalitas, pois estas permaneceram com alguma água residual no centro. O espaço dos nanocanais maiores não mostra nenhuma densidade de elétrons, exceto a densidade eletrônica característica do sítio II.

Quanto à disposição de sítios, no modelo CoY calcinado, o cobalto se situa em posição muito bem definida, confinado no centro do prisma hexagonal(I), coordenado com 6 oxigênios da rede. Esta condição dificulta o acesso de moléculas a esse sítio ativo. Por outro lado, o modelo CoYt disponibiliza nanopartículas de Co_3O_4 em localização acessível para qualquer molécula com diâmetro cinético inferior a 7.4 \AA , a abertura do sistema maior de nanocanais da zeólita. A amostra original NaY tem sódio, tanto dentro da cavidade sodalita (sítios I e I'), como na cavidade maior, coordenado com a face hexagonal livre da sodalita (sítio II).

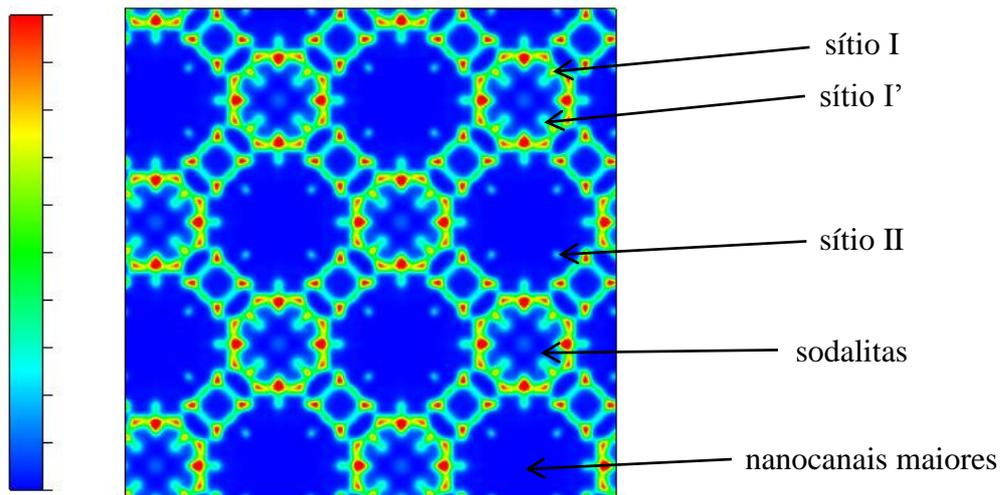


Figura 7.6 Projeção da densidade eletrônica de NaY calcinada a 400 °C.

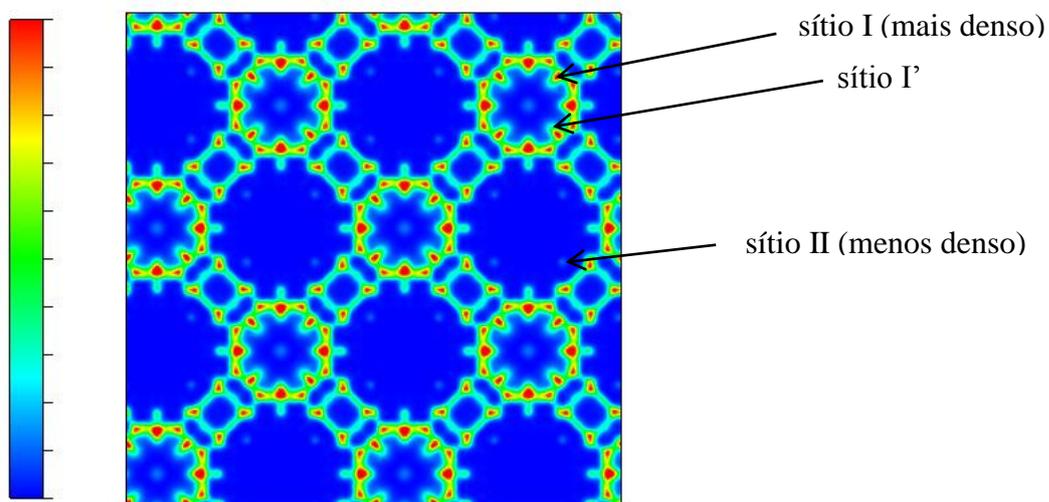


Figura 7.7 Projeção da densidade eletrônica do modelo CoY calcinado (400°C).

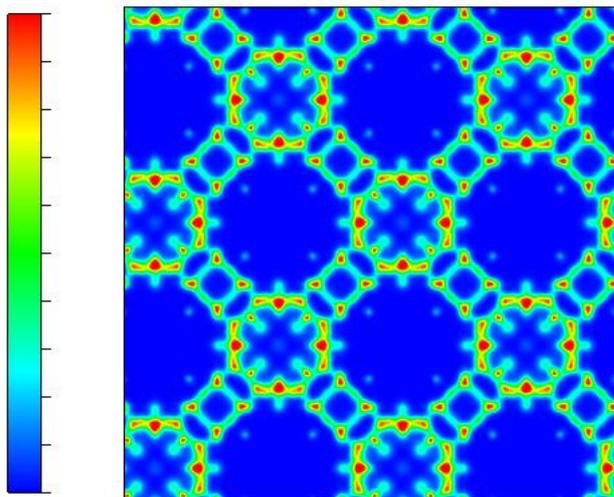


Figura 7.8 Projeção da densidade eletrônica de CoYt calcinado

Como conclusão dessa parte do estudo, os modelos sintetizados têm a estrutura nanoporosa inicialmente proposta e possuem sistemas de canais com superfícies internas “limpas”, desde que sejam calcinados em temperaturas altas e mantidos em atmosfera inerte. Comparando com as técnicas de ciência de superfície, pode-se atestar que o processo de calcinação gerou modelos com superfícies “limpas” em escala atômica.

7.3.2 Interação de moléculas de água com os modelos.

Utilizando também a difração *in situ*, foi feito o estudo da interação de água com os modelos. O procedimento foi feito na sequência apresentada:

- 1- Calcinação;
- 2- Resfriamento até temperatura ambiente em gás inerte He;
- 3- Sorção controlada das moléculas em pressão e temperatura ambiente, a partir da vazão de mistura de He saturado com H₂O (50 mL/min, T_{sat}= 283K) durante intervalos de tempo sequenciais de 10 minutos. A quantidade de água no sólido foi calculada supondo que a concentração de água na mistura foi sorvida pela amostra até a saturação.

a) NaY-H₂O

A sequência completa dos difratogramas obtidos na interação da faujasita sódica com água está mostrada na figura 7.9. Na hidratação, as mudanças nos padrões de difração são mais evidentes nas intensidades dos picos de ângulos de Bragg menores que 30°. Há um deslocamento angular dos picos para valores maiores de 2 θ , devido à contração da célula unitária na hidratação da faujasita mostrada nos dados da tabela 7.3.

Não foram observados picos adicionais nos difratogramas além daqueles pertencentes ao grupo de simetria espacial *Fd3m* atribuído à estrutura da faujasita sódica desidratada, evidenciando não haver mudança de simetria na sorção de água. Após 40 minutos de fluxo de mistura He/H₂O, os padrões de difração se estabilizaram e a concentração de água medida na saída do reator se aproximou da concentração na entrada, evidenciando que a saturação do sólido acontece quando adsorve 300 moléculas de água por célula unitária. A interpretação do difratograma do material

desidratado, com utilização do método de Rietveld, gerou resultados similares aos obtidos para os modelos calcinados.

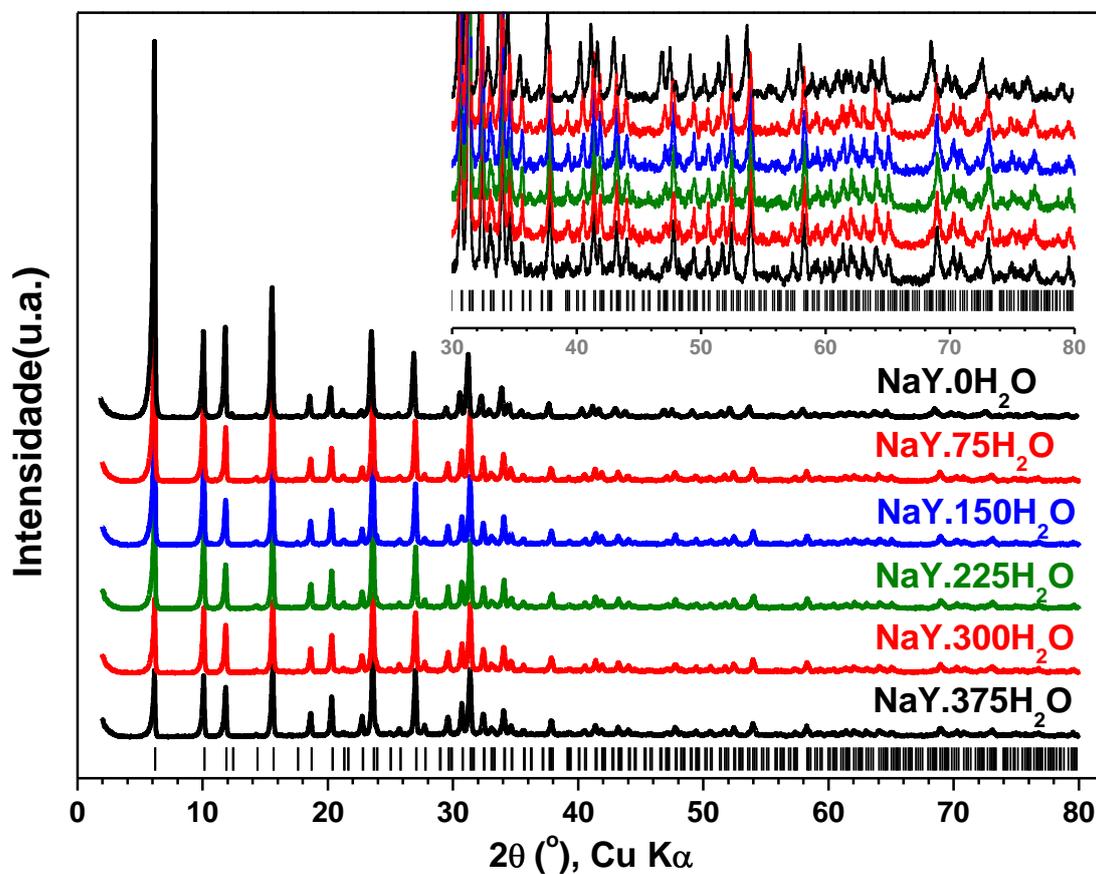


Figura 7.9 Difractogramas obtidos durante a hidratação de NaY.

Tabela 7.3 – Parâmetros de rede em função do tempo e da quantidade de água sorvida pela faujasita sódica.

tempo (min)	número de moléculas de água por célula unitária	parâmetros de rede(Å)
0	NaY.0 H ₂ O	24,7765(3)
10	NaY.75 H ₂ O	24,7417(4)
20	NaY.150 H ₂ O	24,6792(3)
30	NaY.225 H ₂ O	24,6691(4)
40	NaY.300 H ₂ O	24,6640(3)
50	NaY.375 H ₂ O	24.6645(4)

Refinamos o difratograma da faujasita desidratada usando o método de Rietveld, partindo dos parâmetros de rede e posições dos átomos T e O publicados no banco de dados de estruturas de zeólitas IZA (TREACY e HIGGINS, 2007). Através da análise do mapa de diferenças de Fourier localizamos os íons de compensação em três sítios: I, I' e II. O refinamento do padrão de difração do material desidratado NaY (figura 7.10) mostra a concordância qualitativa entre os padrões observado e calculado. A linha de diferença entre eles é praticamente plana em todo o intervalo angular e os índices de qualidade de refinamento R_p , R_{wp} , R_{Bragg} , R_F , χ^2 são adequados. Mostramos um resumo dos parâmetros refinados, na tabela 7.4, no final desta seção.

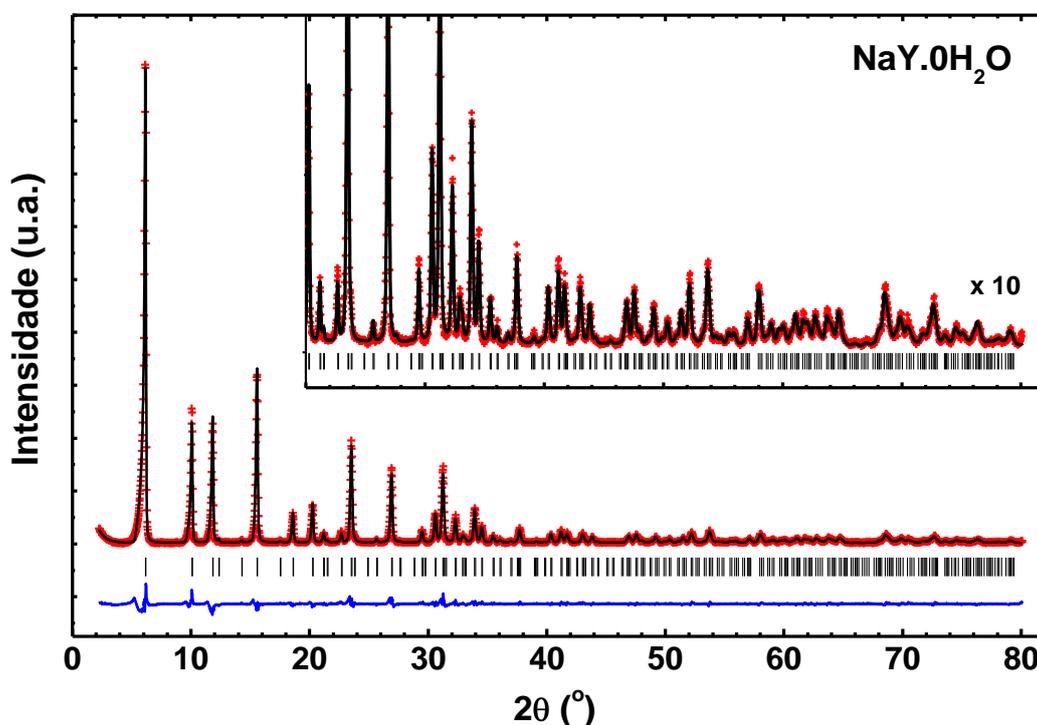


Figura 7.10 Refinamento de Rietveld de NaY desidratada.

A modelagem da estrutura da faujasita desidratada como uma soma de contribuições atômicas ou iônicas é suficiente para descrever completamente o padrão de difração de raios X dela, incluindo as intensidades dos picos em ângulos de Bragg pequenos.

A interação água-faujasita é reversível, fato que permite supor que a topologia do “esqueleto” da zeólita é preservado na hidratação, embora as posições dos átomos T e O possam variar um pouco na hidratação. Esta hipótese é validada pela conservação da forma do espalhamento de raios X na região de ângulos de Bragg maiores quando há

sorção de água. Segundo MCCUSKER *et al.* (1999), as intensidades dos picos em maiores ângulos dependem mais da disposição dos átomos do esqueleto da zeólita, enquanto que as dos menores ângulos são particularmente sensíveis à presença de espécies extra rede. O fato de haver conservação da sequência de intensidades na região de ângulos maiores durante a hidratação indica a preservação do esqueleto da faujasita neste processo.

Após 20 minutos em fluxo de He/H₂O, uma condição que corresponde a cerca de 150 moléculas por célula unitária, as tentativas de refinar o difratograma evidenciaram discrepâncias entre os dados experimentais e os simulados, sendo mais acentuadas nos picos em ângulos de Bragg menores que 16°. TREACY e HIGGINS (2007) também observaram a existência dessas discrepâncias, propondo como solução possível excluir o intervalo de menores ângulos do refinamento.

Como o propósito desse trabalho é estudar a interação das estruturas com água e dióxido de carbono, a alteração dessas intensidades não pode ser desprezada, e sim compreendida. Tais diferenças devem estar relacionadas de alguma forma à sorção de moléculas nos nanoporos e talvez possam fornecer informações importantes sobre a interação das moléculas com o sólido estudado.

Partindo-se do conhecimento das espécies e das posições dos átomos em uma estrutura, é possível calcular as intensidades dos picos de menores ângulos e compará-las com as intensidades experimentais. A figura 7.11 mostra esse procedimento feito com os difratogramas de NaY em duas situações: a primeira, calcinada, em temperatura ambiente, em fluxo de hélio puro. A segunda, após interação com hélio saturado com vapor de água em temperatura ambiente por 20 min (50 ml/min). O refinamento de Rietveld foi feito com os dados do intervalo 16° < 2θ < 80° e as intensidades 2° < 2θ < 16° foram simuladas a partir das posições atômicas otimizadas. Nota-se a diferença acentuada (linha azul) em 2° < 2θ < 16° no caso do difratograma do material hidratado e a relativa concordância, no padrão do material seco. Nesse último caso, a linha de diferença é praticamente plana em todo o intervalo angular 2θ.

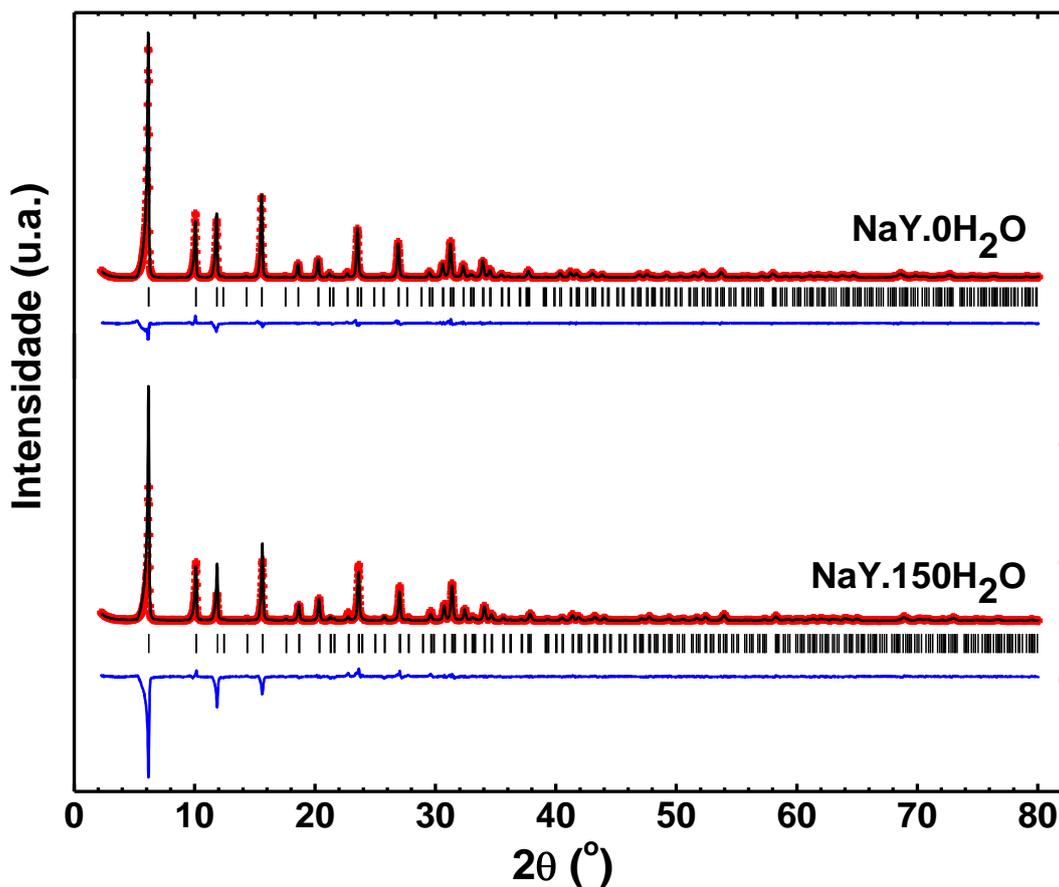


Figura 7.11 Difratomogramas experimentais comparados com os calculados a partir das estruturas refinadas pelo método de Rietveld, utilizando-se exclusivamente os dados de ângulos maiores (o intervalo 2° - 16° foi simulado).

Para compreender essas diferenças nas intensidades de espalhamento em ângulos menores, fizemos um mapa das diferenças de Fourier entre fatores de estrutura observados e calculados para a faujasita NaY.150 H₂O (figura 7.12).

Limitamos a resolução do mapa à região angular de ângulos pequenos, onde as discrepâncias são mais evidentes. Além disso, os picos em ângulos menores são menos superpostos do que os de ângulos maiores e fornecem informações independentes sobre os fatores de estrutura. A região de ângulos maiores pode ser adequadamente modelada pelo método de Rietveld, assumindo apenas a contribuição do esqueleto zeolítico. A figura 7.12a mostra o mapa tridimensional da distribuição eletrônica excedente encontrada no interior da célula unitária da faujasita hidratada. A densidade, desenhada em isosuperfície amarela de $0.2 \text{ e}/\text{Å}^3$ sugere a presença de matéria preenchendo os nanoporos, encontrando-se a uma distância média de $2,8 \text{ Å}$ dos oxigênios da superfície da supercavidade. Esse valor é comparável às distâncias entre oxigênios no gelo Ih e na

água líquida, sugerindo que a matéria encontrada é uma camada de água fisissorvida dentro das supercavidades, sem afinidade por sítios específicos. O formato dela é de uma casca esférica de raio 4,2 Å e contribui para o espalhamento de raios X, principalmente em ângulos de Bragg pequenos. Há uma aparente exclusão de elétrons na vizinhança do sítio II, mas esse efeito pode ter sido consequência do refinamento da ocupação deste sítio. A presença desta densidade torna evidente a impossibilidade de descrição do sistema água/sólido nanoporoso por um modelo de soma de contribuições exclusivamente atômicas ou iônicas. Por esse motivo, há dificuldade de analisá-lo pelo método de Rietveld, por este ser adequado a sistemas estritamente ordenados.

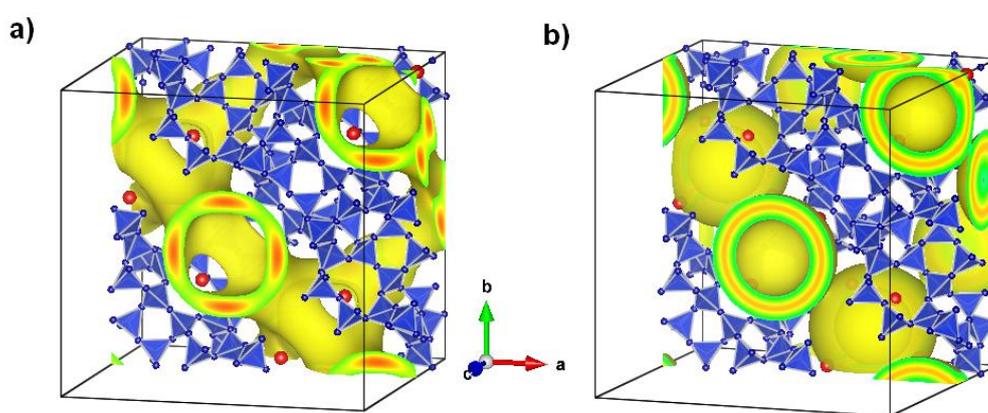


Figura 7.12 (a) Excesso de densidade de elétrons observado dentro do sistema de canais da faujasita. (b) Modelo matemático para descrevê-lo por densidades distribuídas em casca esférica. Seção em $z=3/8$.

Para refinar os difratogramas dos materiais hidratados, incluímos nos modelos a contribuição da densidade de matéria fisissorvida. Para descrevê-la, inserimos uma distribuição em casca esférica de raio 4,2 Å posicionada no centro da supercavidade, na posição $x, y, z = 3/8, 3/8, 3/8$ (figura 7.12b). O programa Fullprof (RODRIGUEZ-CARVAJAL, 1993) permite a inclusão de objetos espalhadores de raios X com essa forma. A casca esférica produz espalhamento descrito pela função de Bessel de ordem zero no espaço recíproco. O software Fullprof permite ainda definir distribuições eletrônicas expandidas em harmônicos esféricos ou cúbicos adaptados à simetria do sítio (KARA e KURKI-SUONIO, 1981). Definimos um parâmetro refinável Z_s como o número de elétrons por célula unitária que contribui para o espalhamento característico da camada esférica. Se a matéria da casca for exclusivamente água, por exemplo, então

a quantidade de água participante dessas camadas por célula unitária é $Z_s/10$, pois cada molécula tem 10 elétrons.

O procedimento permitiu determinar a densidade de elétrons extra-rede a partir das amplitudes de espalhamento extraídas do padrão de difração e dos ângulos das fases estimados a partir dos modelos parcialmente refinados. Nós verificamos a possibilidade de uma eventual mudança de fase das reflexões através da observação do comportamento da intensidade de cada reflexão durante a etapa contínua de adsorção. Para cada padrão de difração, nós extraímos um subconjunto de fatores de estrutura ($F_{(hkl)}$) medidos a partir das intensidades de picos não superpostos e estimamos suas fases. Embora o conjunto $\{F_{(hkl)}\}$ não seja completo devido aos limites impostos pela superposição de picos e pelo limite de resolução da difração de pó, ele fornece informações para estimar a densidade de elétrons excedente devido à presença de matéria extra-rede. Dentre todas as distribuições possíveis, escolhemos aquela com maior entropia de informação, sujeita aos vínculos de possuir o número médio de elétrons $\langle F_{(000)} - F_{f(000)} \rangle = N$ e também reproduzir em média o conjunto dos fatores de estrutura observados considerando também as incertezas associadas.

Comparando com as densidades obtidas pelo método da diferença de Fourier, as distribuições obtidas pelo método da entropia máxima (MEM) têm as vantagens de ser estritamente positivas e sofrem menor influência do vício ao modelo estrutural proposto. O exame das densidades eletrônicas obtidas permitiu melhorar sequencialmente os refinamentos de Rietveld, incluindo em cada novo ciclo, as características observadas nos mapas de densidade eletrônica dos ciclos anteriores.

O mapas 3D das densidades eletrônicas de $\text{NaY} \cdot 0\text{H}_2\text{O}$, $\text{NaY} \cdot 150 \text{H}_2\text{O}$ e $\text{NaY} \cdot 300 \text{H}_2\text{O}$ estão mostrados na figura 7.13. A faujasita desidratada (figura 7.13a) apresenta picos atômicos nos sítios I, I' e II correspondentes ao sódio nos sítios de troca iônica. Existem picos residuais de densidades menores localizados na região da janela de passagem entre duas supercavidades adjacentes. Estes foram identificados como moléculas residuais de água que podem ter sido sorvidas no processo de resfriamento, após a limpeza inicial. A camada sorvida no sistema de canais formado pelas supercavidades pode ser percebida nos mapas de $\text{NaY} \cdot 150 \text{H}_2\text{O}$ e $\text{NaY} \cdot 300 \text{H}_2\text{O}$ (figuras 7.13b e 7.13c). Além da densidade da camada, observamos maior concentração eletrônica nas regiões internas à camada, nos sítios Na II*, Na III e OW_2 .

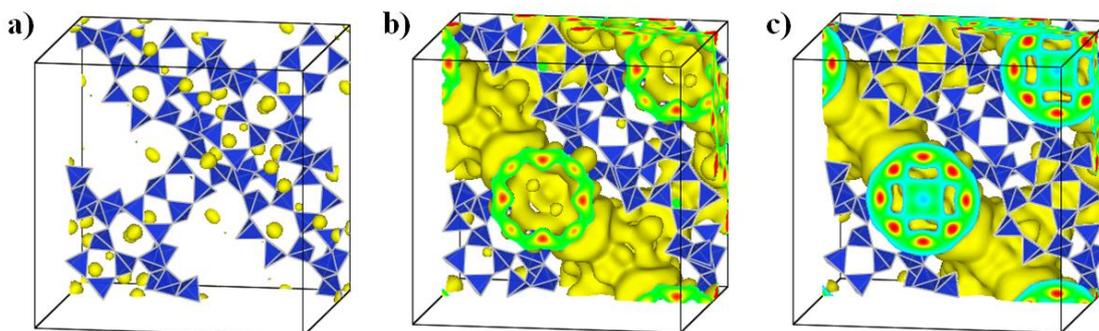


Figura 7.13. Densidades eletrônicas dentro da célula unitária da faujasita visualizada ao longo de $\langle 001 \rangle$. Isosuperfície de $0.2 \text{ e}/\text{\AA}^3$. a) NaY.0 H₂O, b) NaY.150 H₂O c) NaY.300 H₂O.

A densidade de elétrons de II, mostrada na figura 7.14 é alongada na direção $\langle 111 \rangle$, sugerindo que o íon Na⁺ está estatisticamente distribuído entre duas posições: uma em II, onde está coordenado com três oxigênios da rede O₃ (com distância NaII-O₃ = 2,43 Å) e outra em II*, coordenado com três moléculas de água OW₂ (distância NaII*-OW₂= 2,44 Å). As três moléculas de água OW₂ adotam uma configuração alternada relativamente aos três oxigênios da rede O₃.

Avaliamos a possibilidade de um íon em II, inicialmente coordenado com átomos de oxigênio da superfície do sólido mover-se para uma posição II* dentro da camada fisissorvida através do cálculo do potencial eletrostático percebido pelo referido íon ao movimentar-se por uma trajetória entre II e II*. De posse das posições atômicas e parâmetros de rede otimizados pelo refinamento de Rietveld e usando o método da soma de EWALD (1921), calculamos o potencial eletrostático ao longo de um caminho pela diagonal $\langle 111 \rangle$ da célula da faujasita, em duas condições:

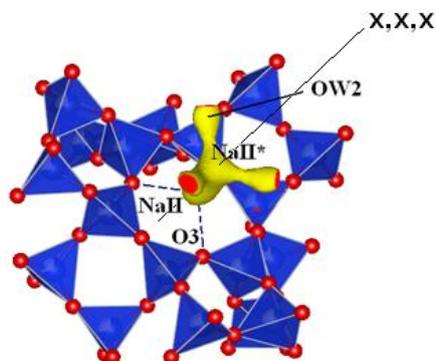


Figura 7.14 Densidade eletrônica de Na II próxima a janela de 6 membros entre a cavidade sodalita e a supercavidade. Isosuperfície de $1.4 \text{ e}/\text{\AA}^3$ (NaY.150 H₂O).

Na estrutura “limpa” há um mínimo bem definido em $x=0.23$ correspondendo à posição II ocupada pelo cátion (figura 7.15). Neste caso, a densidade de elétrons observada mostra a distribuição de cátions em II.

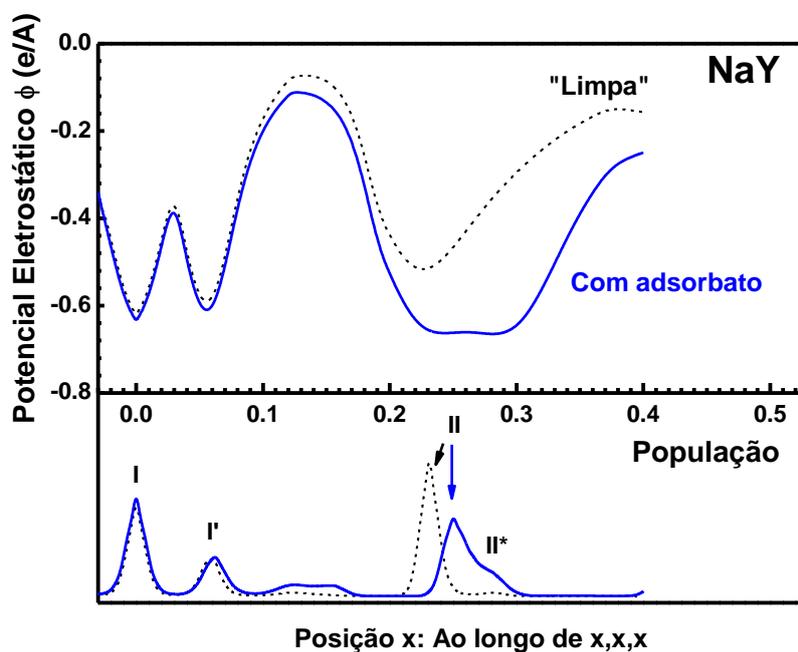


Figura 7.15 Potencial eletrostático ao longo da diagonal da célula da faujasita limpa e da contendo camada de adsorbato na supercavidade.

Na estrutura contendo uma monocamada adsorvida, este mínimo deixa de ser definido e se estende na direção de II*. Desta forma, sob o aspecto da energia eletrostática, a compensação de cargas será quase tão eficiente caso o cátion se situe em II ou em II*. Estatisticamente o íon tenderá a distribuir-se entre essas posições. Por esta razão, a densidade de elétrons se alonga na direção $\langle 111 \rangle$, entre II e II* nos materiais contendo adsorbato.

Com a hidratação, a população do sítio III aumenta, enquanto que há um decréscimo na população do sítio II. O íon Na III está coordenado com as moléculas de água OW_3 . Estas formam um hexâmero cíclico posicionado na janela de 12 membros entre supercavidades adjacentes, mostrado na figura 7.16.

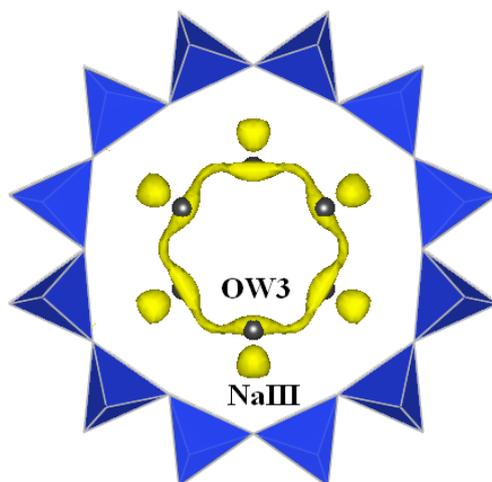


Figura 7.16 Densidade de elétrons na janela de 12 membros na passagem entre supercavidades adjacentes. Isosuperfície de $1.0 \text{ e}/\text{Å}^3$. $\text{NaY} \cdot 300 \text{ H}_2\text{O}$.

HUNGER *et al.* (2006) observaram a presença deste anel de moléculas de água na faujasita NaX e WANG *et al.* (2013), estudando o processo de desidratação de zeólitas BaY utilizando radiação síncrotron, encontraram anéis duplos de moléculas de H_2O similares aos existentes na estrutura do gelo. A existência desses hexâmetros cíclicos é prevista nas simulações moleculares de interação da água com as faujasitas NaX e NaY (DI LELLA *et al.*, 2016).

Os refinamentos finais de $\text{NaY} \cdot 150 \text{ H}_2\text{O}$ e $\text{NaY} \cdot 300 \text{ H}_2\text{O}$, incluindo os íons, moléculas de água presentes nos mapas de densidade e a contribuição da camada sorvida Zs estão mostrados nas figuras 7.17 e 7.18. Nos difratogramas, tanto os intervalos com ângulos de Bragg menores quanto os de maiores ângulos foram ajustadas com a mesma qualidade.

A tabela 7.4 fornece um resumo dos resultados do refinamento dos difratogramas das faujasitas sódicas na hidratação. O parâmetro de rede decresce com a sorção de água. A contração da célula também foi observada nas faujasitas BaY hidratadas e provavelmente está associada com a formação de pontes de hidrogênio entre a monocamada de água e os oxigênios superficiais da supercavidade. O parâmetro refinado Zs é 491(10) para $\text{NaY} \cdot 150\text{H}_2\text{O}$ e 1601(20) para $\text{NaY} \cdot 300\text{H}_2\text{O}$. Todos os íons de sódio foram encontrados nos sítios I, I', II e III. O número de moléculas de água refinadas, incluindo a água das camadas não-localizadas, concorda com os valores estimados através do cálculo a partir da vazão volumétrica da mistura He/ H_2O .

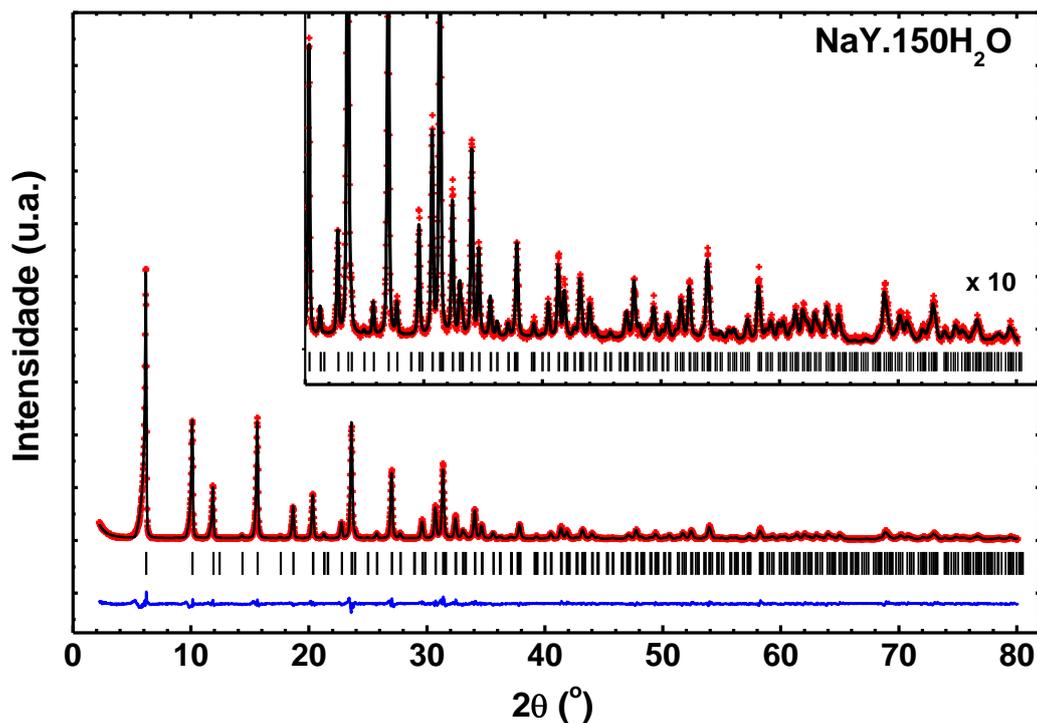


Figura 7.17 Refinamento de NaY.150H₂O incluindo densidade em casca esférica em $x,y,z = 3/8,3/8,3/8$. O parâmetro Z_s foi otimizado com o valor 491(10).

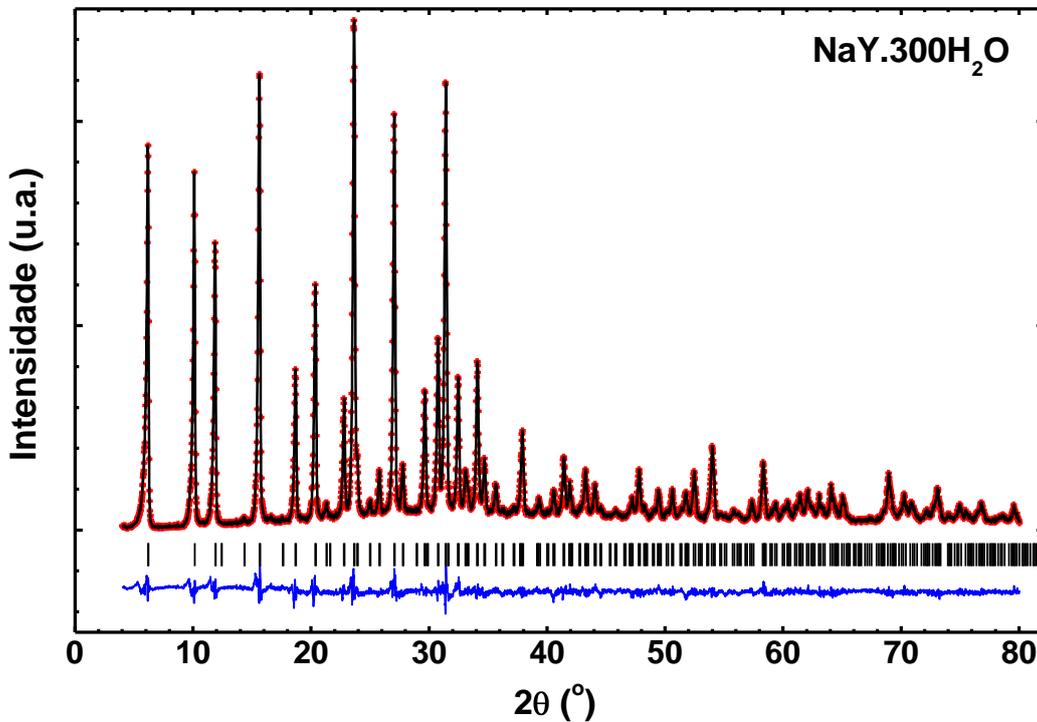


Figura 7.18 Refinamento de NaY.300H₂O incluindo densidade em casca esférica em $x,y,z = 3/8,3/8,3/8$. O parâmetro Z_s foi otimizado com valor 1601(20).

Considerando que todos os íons foram encontrados no refinamento, é razoável supor que a composição química da camada não localizada é água pura. O valor refinado $Z_s = 1601(20)$ significa que a célula unitária contém 160(2) moléculas de água na condição de saturação completa: $\text{NaY} \cdot 300\text{H}_2\text{O}$. Como o raio observado da camada é 4,2 Å e existem 8 supercavidades por célula, estimamos o valor de 11,1(2) Å² para a área ocupada por cada molécula pertencente à camada, um valor muito próximo ao da área de seção transversal da molécula de água líquida que é 10,6 Å² (LOWELL e SHIELDS, 1991). Desta forma, a camada é um filme compacto que preenche o sistema de nanoporos da faujasita saturada. O sódio em II*, as moléculas de água ordenadas (OW₂) e o Na III estão em contato com este filme. Na condição de saturação completa, aproximadamente metade das moléculas de água ocupam sítios definidos e a outra metade participa da camada fisissorvida. Um tetrâmero de moléculas de água (OW₅) com ocupação próxima à unitária preenche o espaço vazio da casca esférica, formando uma camada mais interna (figura 7.17c). Calculamos as distâncias entre os elementos do tetrâmero OW₅-OW₅=2,79(2) Å e entre uma molécula do tetrâmero e uma da camada do filme: OW₅-OW₂=2,75(5) Å a partir das posições atômicas refinadas. Esses valores concordam com as distâncias encontradas por CALERO e GOMEZ-ALVAREZ (2014) nas funções de distribuição radial em sistemas contendo ligações tipo ponte de hidrogênio. Na escala de tempo dos experimentos poucas moléculas de água entraram nas cavidades sodalitas OW₁. Observamos também que se a amostra hidratada ficar exposta à atmosfera por um tempo prolongado (durante uma semana, por exemplo) a ocupação de água na sodalita aumenta até chegar a um valor unitário.

O difratograma da faujasita saturada evidencia um espalhamento de fundo (“background”) característico de líquido, causado pela presença da água entre as partículas de zeólita. Nos difratogramas obtidos após resfriamento do material à temperatura de 183 K, esse espalhamento transforma-se em um padrão característico de gelo Ih (figura 7.19).

A difração de raios x *in situ*, em conjunto com a análise de Rietveld e a determinação das densidades eletrônicas através do método de maximização de entropia permitiram a localização precisa dos cátions de compensação e das moléculas de água interagindo com a faujasita sódica. Nos materiais hidratados, a informação contida nos picos de difração em ângulos menores revelou a existência de uma fração apreciável de

moléculas de água interagindo com o espaço das supercavidades formando um filme em monocamada curva, localizada a uma distância média de 2,8 Å dos oxigênios superficiais dos poros. Essa camada possui densidade superficial comparável a da água em estado líquido. Concluimos também, através de considerações sobre o potencial eletrostático ao longo de uma trajetória <111>, que a presença da camada promove um caminho para o transporte de íons pelo sólido.

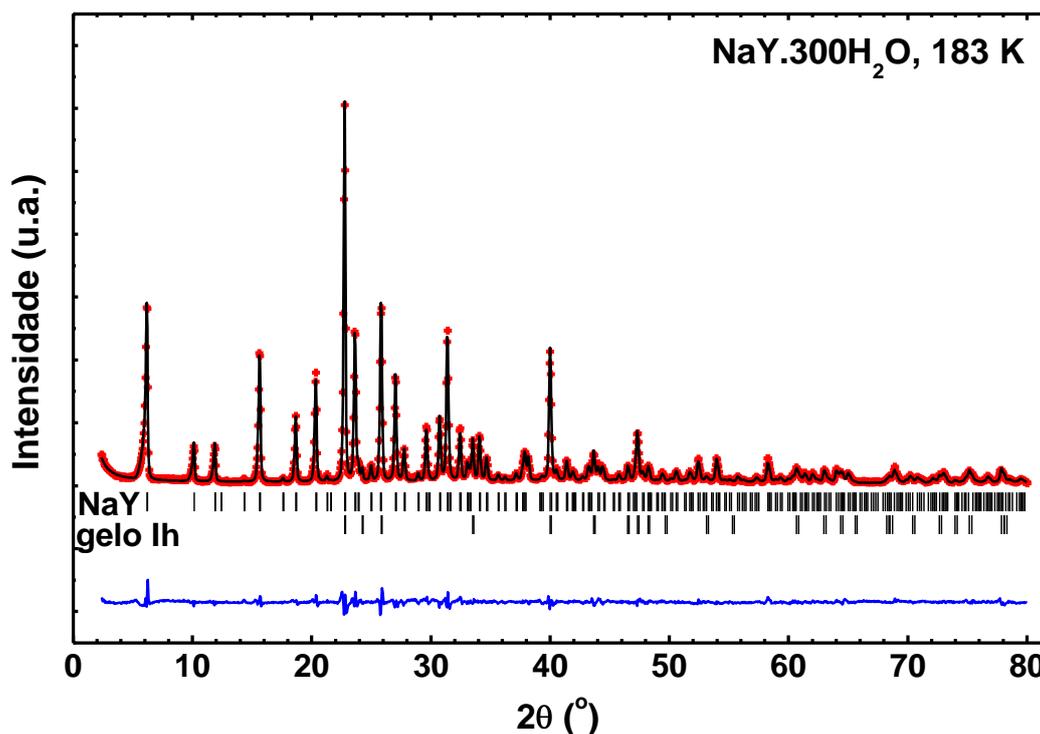


Figura 7.19 Refinamento de NaY.300H₂O a 183 K. Duas fases cristalinas presentes: NaY e gelo Ih. Valores refinados dos parâmetros de rede do gelo Ih grupo de simetria P6₃/m m c: a=4.5056(1)Å e c=7.3348(4)Å.

Incluimos no modelo para refinamento de Rietveld das faujasitas com adsorbato a contribuição de um objeto espalhador com formato de casca esférica no centro das supercavidades, de forma a modelar a monocamada adsorvida e criamos um parâmetro refinável Z_s correspondente ao número de elétrons pertencentes a essa camada. Esta contribuição permitiu-nos modelar o padrão de difração das zeólitas hidratadas, incluindo os picos em ângulos de Bragg menores. No caso da zeólita sódica hidratada, as quantidades refinadas de água e de cátions concordaram com os valores nominais.

Tabela 7.4 Parâmetros refinados para o sistema NaY.H₂O.

		NaY	NaY 150 H ₂ O	NaY 300 H ₂ O	NaY 300 H ₂ O
Temperatura	<i>T</i> (K)	323	323	323	183
parâmetros de rede	<i>a</i> (Å)	24,7765(3)	24,6792(3)	24,6640(3)	24,6654(4)
fator de escala	<i>S</i> x 10 ⁻⁶	1,618(8)	1,542(7)	1,433(7)	1,676(9)
População dos sítios (Multiplicidade)	Na I(16)	10,2(2)	7,1(2)	7,8(2)	1,9(3)
	Na I'(32)	11,9(6)	15,1(6)	16,0(4)	22,2(4)
	Na II(32)	28,0(6)	19,9(2)	13,8(2)	-
	Na II*(32)	-	6,3(3)	6,8(4)	14,2(5)
	Na III(48)		7,9(5)	11,1(2)	18,1(5)
	ΣNa	50,1(9)	56,3(8)	55,5(6)	56,4(9)
	OW ₁ (32)	-	6,8(2)	8,5(2)	32,0(3)
	OW ₂ (96)	-	7,6(2)	11,1(9)	35,3(3)
	OW ₃ (96)	17,9(9)	24,7(6)	30,9(5)	30,8(5)
	OW ₄ (96)	-	34,6(2)	43,6(2)	43,3(2)
	OW ₅ (32)	-	2,5(7)	28,0(5)	30,6(6)
	<i>Zs</i> (e)	69(23)	491(10)	1601(23)	1014(35)
	Σágua	25(2)	125(3)	282(5)	273(4)
Índices de qualidade do refinamento de Rietveld ^a	<i>R</i> _{Bragg} (%)	2,52	3,76	3,60	4,37
	<i>R</i> _F (%)	2,50	3,52	3,32	4,15
	<i>R</i> _p (%)	8,15	8,79	7,87	10,6
	<i>R</i> _{wp} (%)	12,8	11,6	10,5	13,3
	χ^2	4,53	3,24	3,42	4,48

Coordenadas atômicas aproximadas: (origem está em -1):

I: 0,0,0; I': x,x,x (x=0,064); II: x,x,x (x=0,243); II*: x,x,x (x=0,280); III: x,x,z (x=0,375 ,z=0,195);

OW₁: x,x,x (x=0,166); OW₂: x,x,z (x=0,265,z=0,375); OW₃: x,x,z (x=0,06,z=0,442); OW₄: x,-x ,1/2 (x=0,07); OW₅: x,x,x (x=0,414).

$$a) R_{\text{Bragg}} = \frac{\sum |I_{\text{obs}}(\text{hkl}) - I_{\text{calc}}(\text{hkl})|}{\sum I_{\text{obs}}(\text{hkl})}; R_F = \frac{\sum |F_{\text{obs}}(\text{hkl}) - F_{\text{calc}}(\text{hkl})|}{|F_{\text{obs}}(\text{hkl})|};$$

$$R_p = \frac{\sum [Y_{i(\text{obs})} - Y_{i(\text{cal})}] / \sum [Y_{i(\text{obs})}]}{\sum [Y_{i(\text{obs})}]}; R_{\text{wp}} = \left\{ \frac{\sum w_i [Y_{i(\text{obs})} - Y_{i(\text{cal})}]^2}{\sum w_i [Y_{i(\text{obs})}]^2} \right\}^{1/2}; \chi^2 = (R_{\text{wp}} / R_{\text{exp}}).$$

b) CoY.H₂O

A sequência de difratogramas durante a interação do modelo CoY está mostrada na figura 7.20 e os valores dos parâmetros refinados estão dispostos na tabela 7.5. O padrão de difração refinado do modelo CoY saturado é mostrado na figura 7.21.

Quando o modelo contendo cobalto (CoY) interage com água, os parâmetros de rede aumentam, fazendo com que os picos dos difratogramas se desloquem para ângulos de Bragg menores. Este comportamento é diferente da contração da rede observada na hidratação de NaY.

O difratograma de CoY desidratado é similar ao do material calcinado, indicando que o processo de resfriamento não provocou sorção de moléculas residuais nos nanoporos. O refinamento e o mapa da densidade de elétrons evidenciam a ocupação preferencial do sítio I, no centro dos prismas hexagonais, onde o cobalto se encontra coordenado a uma distância 2,224(8) Å dos oxigênios da rede O₁. A localização do íon Co⁺² no prisma hexagonal causa o alongamento da ligação T-O₁: 1,716(9) Å e a diminuição da distância T-O₂: 1,598(9) Å, provocando tensão na estrutura. No material desidratado, o sítio I' encontra-se parcialmente ocupado, assim como o sítio II, na janela entre a supercavidade e a cavidade sodalita. A existência de vacâncias em II provavelmente facilita o transporte de íons entre a sodalita e a supercavidade, através do anel de seis membros que comunica estas cavidades.

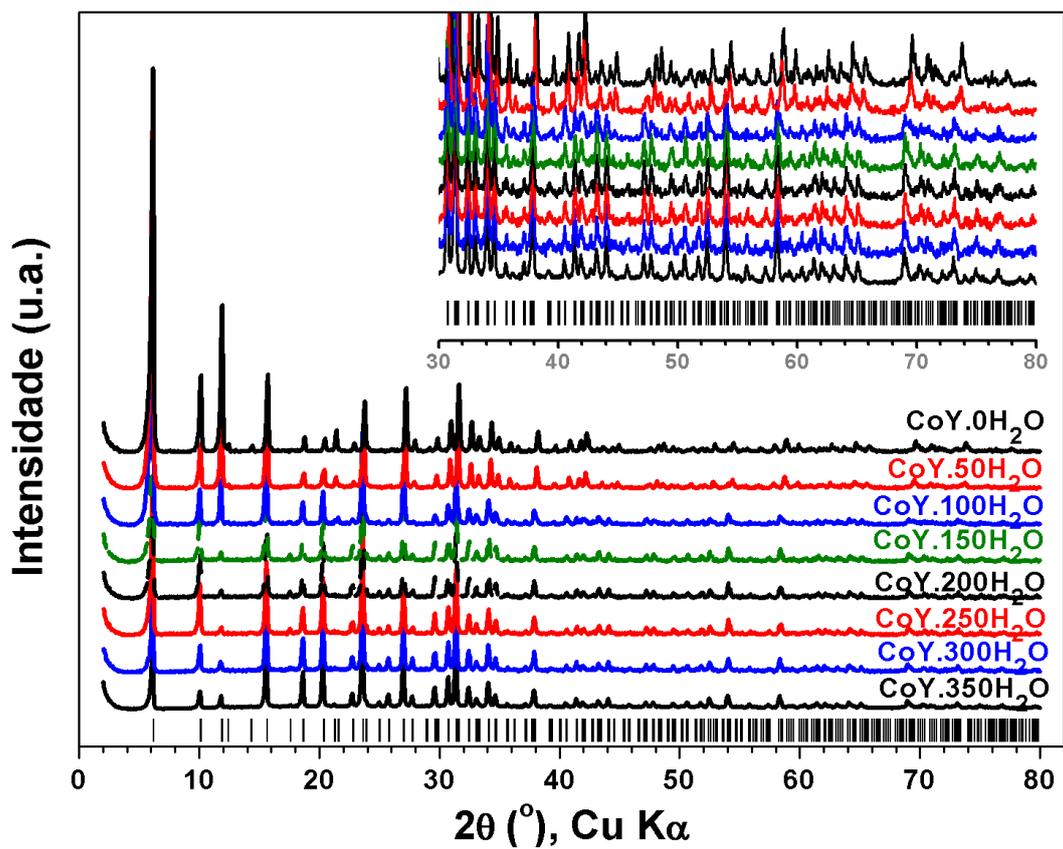


Figura 7.20 – Sequência de difratogramas durante hidratação de CoY.

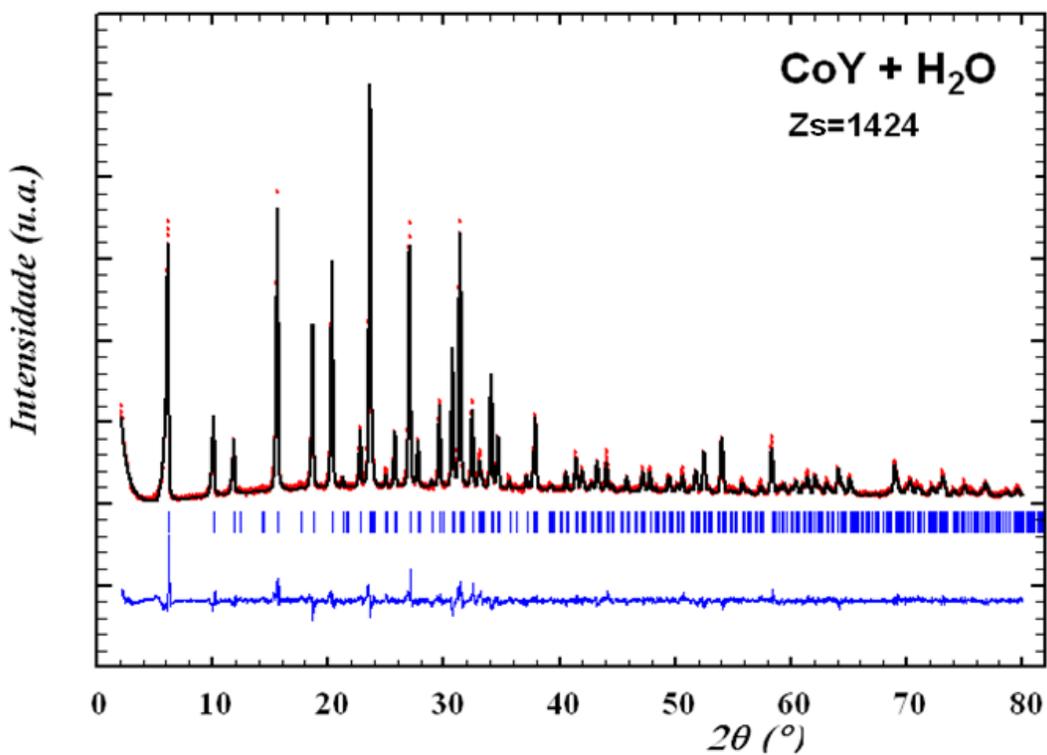


Figura 7.21 Refinamento de Rietveld de CoY saturada com água.

Tabela 7.5 Parâmetros de rede em função do tempo e da quantidade de água sorvida pela faujasita trocada com cobalto (CoY)

tempo (min)	número de moléculas de água por célula unitária	parâmetros de rede(Å)
0	CoY.0 H ₂ O	24,4259(4)
10	CoY.50 H ₂ O	24,4724(4)
20	CoY.100 H ₂ O	24,5978(5)
30	CoY.150 H ₂ O	24,6072(4)
40	CoY.200 H ₂ O	24,6109(3)
50	CoY.250H ₂ O	24,6130(4)
60	CoY.300 H ₂ O	24,6295(4)
70	CoY.350 H ₂ O	24,6370(4)

A figura 7.22 mostra a sequência de densidades observadas nas regiões do prisma hexagonal e da cavidade sodalita durante os estágios iniciais de hidratação de CoY. Nos primeiros instantes de interação com a água (figura 7.22 a), o cobalto migra do centro do prisma hexagonal (I) para posições dentro da cavidade sodalita (I'), onde se coordena com três oxigênios da rede O₁ e uma molécula de água OW₁ situada no centro da cavidade, formando um arranjo aproximadamente tetraédrico. A saída do cobalto do prisma hexagonal alivia a tensão das ligações T-O₁ e T-O₂, provocando o aumento do parâmetro de rede. Com a continuação da hidratação do modelo CoY, maior quantidade de água se insere dentro da sodalita. Os íons de compensação passam a se coordenar com os três oxigênios da rede e três moléculas de água OW₁. Estas últimas, totalizando quatro por cavidade, estão a uma distância média de 2,77(2) Å entre elas e de 2,46(2) Å dos cátions internos a essa cavidade (figura 7.22.d).

Quando a quantidade de água é suficiente para formar o filme nos nanoporos, uma fração dos íons de cobalto sai das cavidades sodalitas, atravessa a janela de seis membros e migra para a supercavidade, onde inicialmente se coordena com tres oxigênios da rede O₃ e três moléculas de água OW₂ em geometria aproximadamente octaédrica. O mapa de densidades eletrônicas mostra ainda a presença de cobalto na segunda monocamada de água. Nesta situação, torna-se similar ao íon Co(H₂O)₆⁺² em solução, com a ressalva de que é heterogêneo.

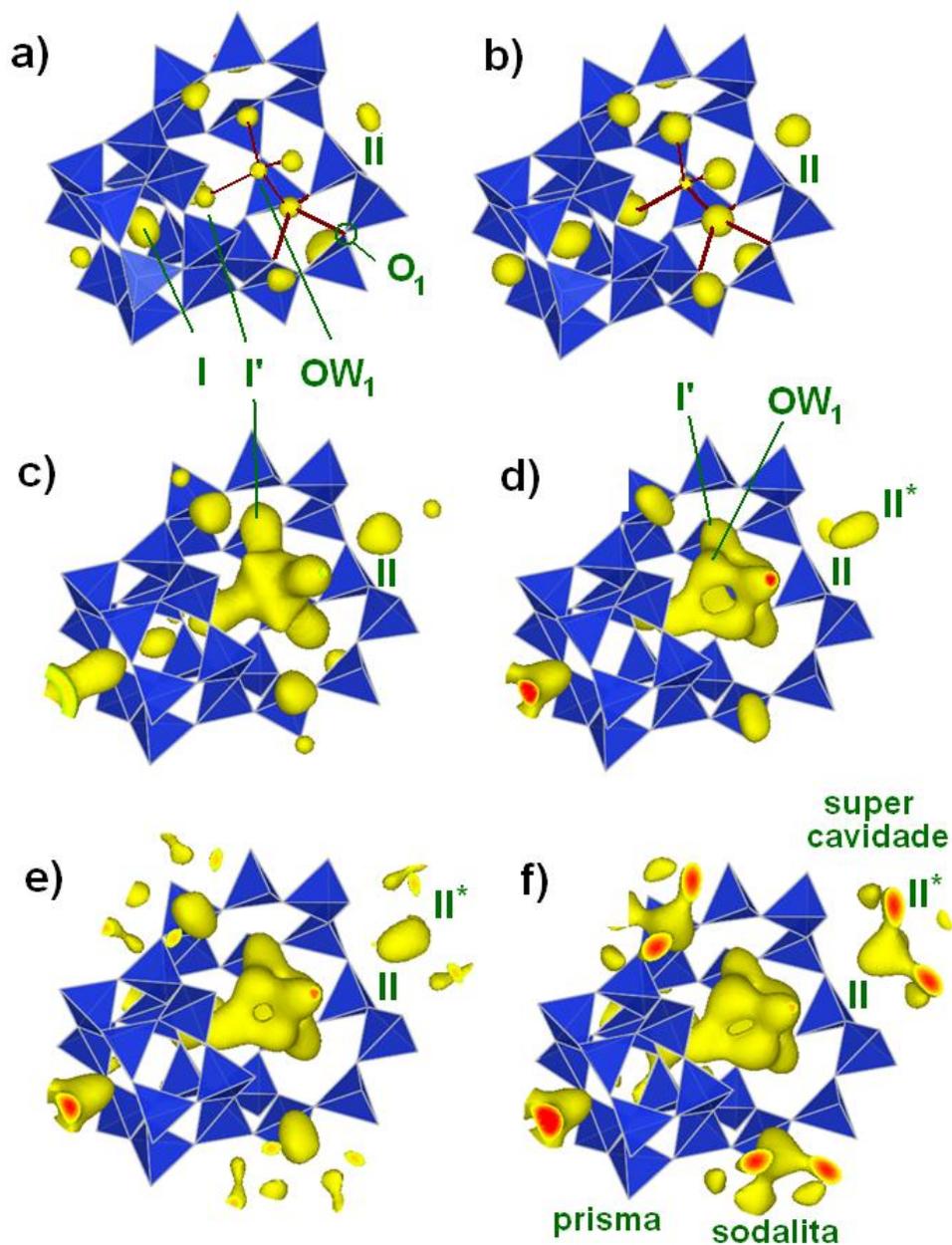


Figura 7.22 Densidades na região entre o prisma hexagonal e cavidade sodalita durante a hidratação progressiva da faujasita trocada com cobalto: a) $\text{CoY.0H}_2\text{O}$; b) $\text{CoY.50H}_2\text{O}$; c) $\text{CoY.100H}_2\text{O}$; d) $\text{CoY.150H}_2\text{O}$; e) $\text{CoY.250H}_2\text{O}$ e f) $\text{CoY.350H}_2\text{O}$

Em linhas gerais, a água faz com que o íon cobalto saia das posições dentro das menores cavidades, onde, por estar coordenado com os oxigênios da rede, não poderia interagir com moléculas e passa a ocupar posições na supercavidade, onde pode interagir. A água, ao interagir com o sólido, forma estruturas na interface que promovem o movimento dos íons de compensação, tanto dentro das cavidades menores, como pelo espaço dos nanoporos.

c) CoYt.H₂O

O padrão de difração do modelo CoYt saturado (figura 7.23) mostra a presença de duas fases: a faujasita e o Co₃O₄. Nas condições experimentais utilizadas, não houve mudança da fase Co₃O₄: o tamanho de domínio coerente e as quantidades relativas se mantiveram constantes na hidratação. No modelo CoYt, a quantidade máxima de água fisissorvida nas supercavidades da faujasita é menor que em NaY, percebido pelo menor valor de Z_s (tabela 7.6), porque o cobalto está formando partículas de Co₃O₄ nos canais, diminuindo a capacidade de sorção neles. A quantidade de moléculas que formam a camada mais interna de água (OW₅) é também menor que em NaY e CoY, mais uma evidência da ocupação parcial do espaço das supercavidades pela fase Co₃O₄.

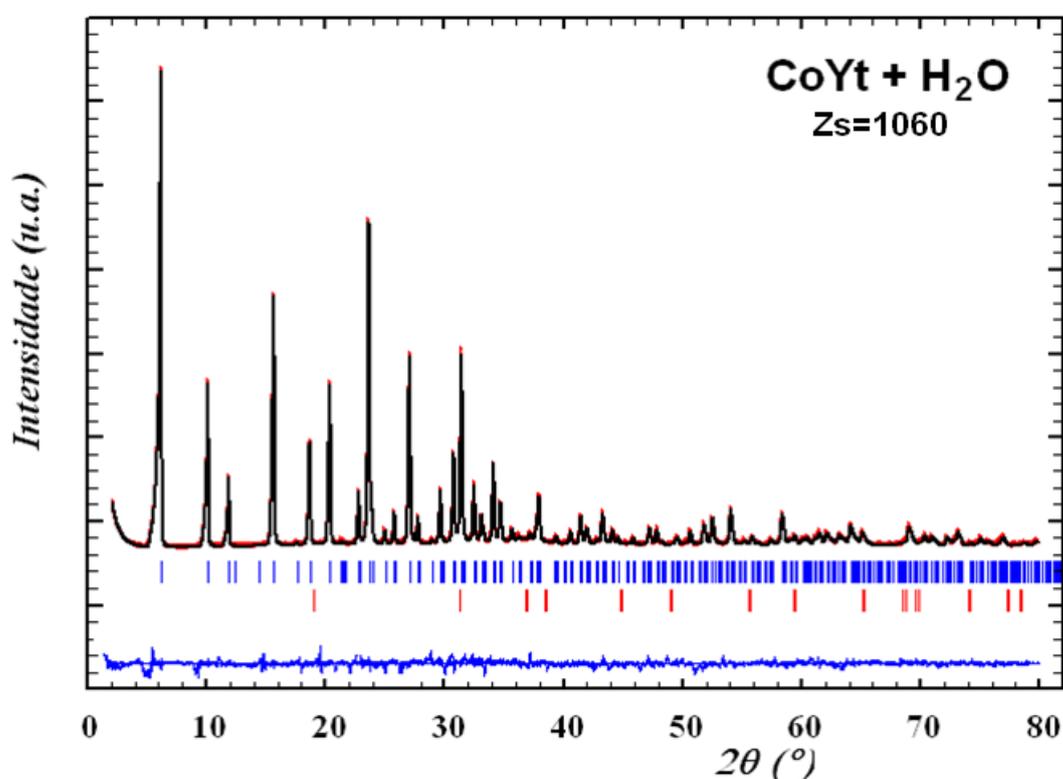


Figura 7.23 Refinamento de Rietveld de CoYt saturada com água.

Tabela 7.6 Refinamento de Rietveld dos modelos saturados com H₂O.

		NaY	CoY	CoYt
Parâmetro de rede	$a(\text{Å})$	24,6641(1)	24,6370(4)	24,6190(3)
Fator de Escala	S	$1,4331(7) \times 10^{-6}$	$0,7944(7) \times 10^{-6}$	$0,7595(7) \times 10^{-6}$
População dos Sítios (Ocupação Máxima)	I(16)	7,8(2)	-	2,4(2) Na
	I'(32)	16,0(4)	17,2(3) Na	22,5(2) Na
	II(32)	13,8(2)	-	10,4(2) Na
	II*(32)	6,8(4)	5,2(2) Co	9,1(3) Na
	III(48)	11,1(2)	3,3(2) Co	8,6(2) Na
			9,7(3) Co	
	$\Sigma Na / \Sigma Co$	55,5(6)	17,2(3) Na 18,2(5) Co	53 Na
	OW ₁ (32)	8,5(2)	25,9(2)	15,7 (2)
	OW ₂ (96)	11,1(9)	12,0(2)	16,0(2)
	OW ₃ (96)	30,9(5)	29,5(3)	30,2(4)
	OW ₄ (96)	43,6(2)	38,0(2)	35,6(2)
	OW ₅ (32)	28,0(5)	16,7(5)	11,6(5)
	$Z_s (e)$	1601(23)	1424(15)	1060(11)
	$\Sigma \acute{a}gua$	282(5)	264	215
Métricas de concordância do ajuste	$R_{Bragg}(\%)$	3,60	4,76	4,26
	$R_F(\%)$	3,32	4,58	4,48
	$R_p(\%)$	5,87	4,27	4,37
	$R_{wp}(\%)$	7,5	5,47	6,20
	χ^2	1,42	1,47	1,90

Coordenadas atômicas: (origem está no centro de inversão -1):

I: 0,0,0; I': x,x,x (x=0.06); II: x,x,x (x=0.24); II*: x,x,x (x=0.28); III: x,x,z (x=0.375 ,z=0.195); OW₁: x,x,x (x=0.166); OW₂: x,x,z (x=0.265,z=0.375); OW₃: x,x,z (x=0.06,z=0.442); OW₄: x,-x,1/2 (x=0.07); OW₅: x,x,x (x=0.414).

7.3.3 Interação de moléculas de CO₂ com os modelos.

Fizemos o estudo da interação dos modelos com CO₂ utilizando um procedimento experimental similar ao do estudo da interação dos modelos com a água. Eles foram previamente calcinados a 400°C por 4 horas e a sorção de CO₂ foi feita em temperatura e pressão ambiente, registrando os difratogramas sucessivamente até que ficassem constantes, indicando a saturação.

Os difratogramas obtidos durante a interação de CO₂ com NaY (figura 7.24) evidenciaram preservação da estrutura cristalina do sólido e a presença de um espalhamento de “background” característico de material gasoso. O refinamento da estrutura (tabela 7.6) mostrou uma variação menor do parâmetro de rede dos modelos na sorção de CO₂ comparativamente à variação na sorção de H₂O.

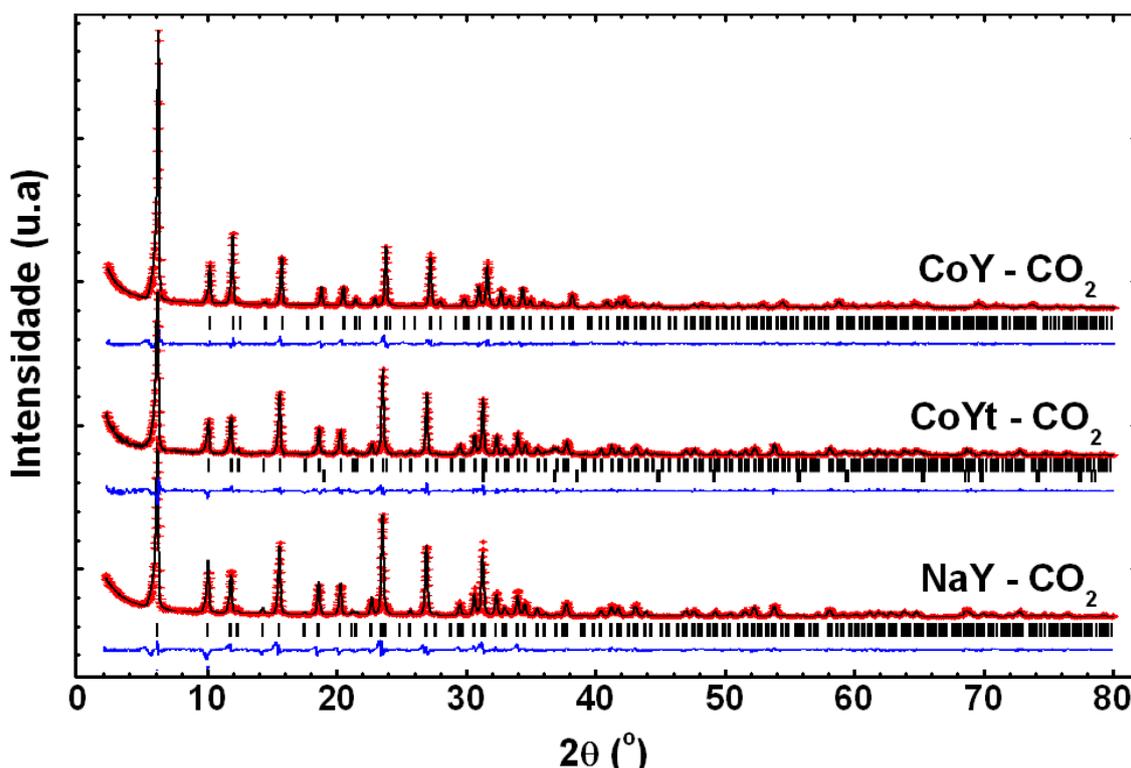


Figura 7.24 Refinamentos de Rietveld de NaY, CoY e CoYt saturados com CO₂.

O mapa de densidade eletrônica de NaY.CO₂ (figura 7.25) evidenciou a adsorção preferencialmente na maior cavidade, entre dois sítios Na II adjacentes, aparentemente formando uma ponte entre eles: NaII...O=C=O...NaII. Esta mesma geometria de adsorção foi obtida nas simulações moleculares de adsorção de CO₂ em faujasita (MAURIN *et al.*, 2005) e também foram observadas experimentalmente por

difração de nêutrons (WONG-NG *et al.*, 2013). Como a dimensão linear da molécula de CO_2 é 2,32 Å e a distância de ligação iônica Na-O é cerca de 2,4 Å, para os dois oxigênios terminais do CO_2 estarem simultaneamente coordenados com cátions de compensação adjacentes, a distância entre estes deveria ser de cerca de 7,1 Å. Na faujasita NaY, o valor da distância entre os Na II mais próximos é de 9,6 Å, não permitindo a adsorção diretamente “em ponte” do CO_2 entre esses dois cátions.

Aparentemente, o formato da densidade eletrônica na região entre os cátions é curvo, como se a molécula de CO_2 deixasse de ser linear. É importante ressaltar que as densidades eletrônicas obtidas por difração são médias temporais e nas várias células unitárias, portanto existe a possibilidade estatística de um dos oxigênios da molécula de CO_2 se coordenar com um cátion Na II, deixando a outra extremidade da molécula livre para realizar rotações e se situar preferencialmente alinhada na direção do campo elétrico produzido pelo cátion adjacente. Estatisticamente, a molécula pode se coordenar com qualquer dos dois cátions, portanto a aparência de curvatura do formato da densidade eletrônica do CO_2 é provavelmente causada pela média dessas configurações.

Em CoY, observamos que a adsorção de CO_2 não consegue deslocar o cobalto para fora das menores cavidades. Este modelo possui maior quantidade de vacâncias em II, tornando a quantidade adsorvida menor que adsorvida em NaY. Nos modelos NaY e CoYt, o sítio II está completamente ocupado.

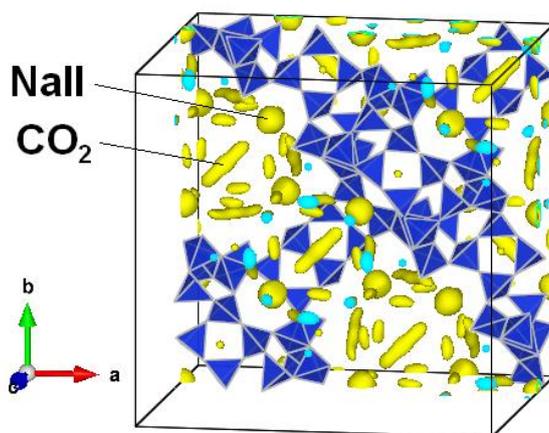


Figura 7.25 Mapa de densidades eletrônicas de NaY saturado com CO_2 .

Tabela 7.7 Refinamento de Rietveld dos modelos saturados com CO₂.

		NaY	CoY	CoYt
Parâmetro de rede	$a(\text{Å})$	24,7441(1)	24,4689(1)	24,7286(1)
Fator de Escala (x10 ⁻⁶)	S	0,5366(6)	0,3827(5)	0,4055(7)
População dos Sítios (Multiplicidade)	I(16)	7,1(2) Na	9,4(3) Co	5,4(2) Na
	I'(32)	15,5(3) Na	8,1(3) Co	18,2(2) Na
	II(32)	31,5(2) Na	18,1(3) Na	31,5(2) Na
	II*(32)	-	-	-
	ΣNa ΣCo	54,1(4) Na	18,1(3) Na 17,5(4) Co	55,1(3) Na
	OW ₁ (32)	11,0(2)	17,8(2)	16,2 (2)
	OW ₃ (96)	20,7(4)	29,5(3)	15,1(4)
	C(48)	36,7(3)	25,0(3)	34,1(4)
	OC(96)	73,5(6)	50,3(6)	68,0(8)
	ΣCO_2	36,7(3)	25,0(3)	34,1(4)
Métricas de concordância do ajuste	$R_{Bragg}(\%)$	4,60	4,76	4,63
	$R_F(\%)$	3,94	4,13	3,89
	$R_p(\%)$	12,5	11,1	10,1
	$R_{wp}(\%)$	15,5	15,1	13,4
	χ^2	1,62	1,47	1,53

Coordenadas atômicas aproximadas: (origem está no centro de inversão -1):

I: 0,0,0; I': x,x,x (x=0.06); II: x,x,x (x=0.24); III: x,x,z (x=0.375 ,z=0.195);

OW₁: x,x,x (x=0.166); OW₃: x,x,z (x=0.06,z=0.442); OW₅: x,x,x (x=0.414).

C : x,x,z (x=0.375 ,z=0.195);

7.5 Estudos *in situ* de reações

Os modelos de catalisador de cobalto foram testados, submetendo-os às condições de reação na câmara do difratômetro e analisando simultaneamente os padrões de difração. A reação de oxidação do CO foi conduzida no intervalo de temperaturas de 20° C a 300° C, em intervalos de 20° C. A composição da mistura foi 2% CO, 1% O₂ e o balanço, de Hélio. A conversão de CO foi calculada através da equação 7.1.

$$\text{Conversão de CO} = 100 * ([\text{CO}] \text{ entrada} - [\text{CO}] \text{ saída}) / [\text{CO}] \text{ entrada. (7.1)}$$

Com o modelo CoY, praticamente não houve conversão no intervalo de temperaturas estudado (figura 7.26). Já o modelo CoYt produz conversões de 100% em temperaturas acima de 200°C.

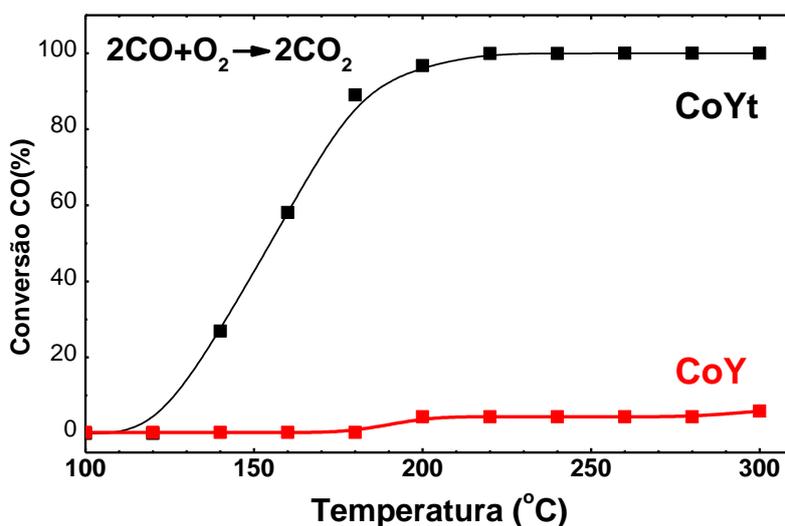


Figura 7.26 Conversão de CO para os modelos CoY e CoYt

O mapa de densidades eletrônicas de CoY, figura 7.27, obtido nas condições da reação, evidenciou a presença de cobalto no centro do prisma hexagonal e nas cavidades sodalitas, em todo o intervalo de temperaturas analisado. Por serem regiões de acesso limitado aos reagentes, é justificável a ausência de atividade catalítica deste modelo. O modelo CoYt, por outro lado, possui partículas de Co₃O₄ nos nanocanais, permitindo o acesso dos reagentes à fase ativa.

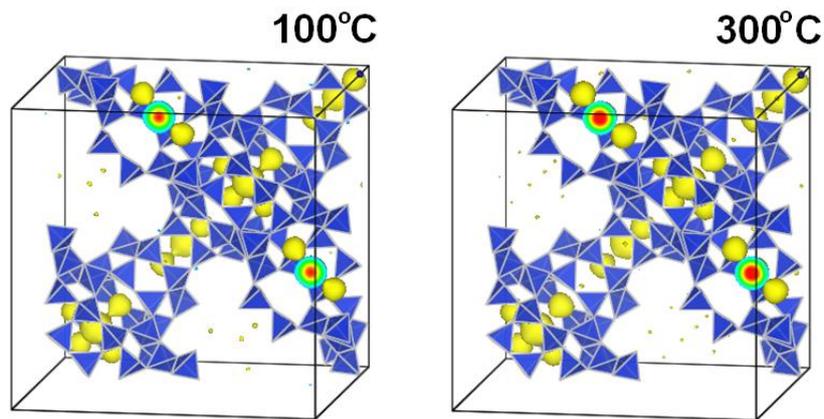


Figura 7.27 Densidades de CoY obtidas durante a reação de oxidação do CO. Os átomos de cobalto estão nas menores cavidades.

Nas condições de reação, os difratogramas de raios X de CoYt mostraram que as partículas se mantêm com a estrutura do espinélio Co_3O_4 , sem sinterização detectável. A análise quantitativa de fase e o tamanho de domínios coerentes de Co_3O_4 , obtidos a partir do refinamento de Rietveld nas diferentes temperaturas estão listados na tabela 7.8. Essas quantidades se mantiveram constantes nessas condições de reação.

Tabela 7.8 Fração em massa de Co_3O_4 e tamanho de domínio coerente (CoYt)

Temperatura (°C)	fração Co_3O_4 mássica	Tamanho de domínio Co_3O_4 (Å)
30	7,1(4)	31(1)
100	7,3(5)	30(1)
200	7,2(4)	31(1)
300	7,1(3)	33(1)

Da mesma forma, o desempenho dos modelos foi diferenciado na reação de combustão do hidrogênio (7.2):



As condições da reação na câmara do difratômetro foram: mistura 3% H₂+1.5%O₂, balanço He, vazão de 100 mL/min no intervalo de temperatura 30°C-300°C.

Na reação com CoY a espectroscopia de massas evidenciou consumo de reagentes de 30°C a 100°C, visto na Figura 7.28, sem produção representativa de água neste intervalo de temperaturas. O mapa de densidades eletrônicas durante a reação demonstra a condensação de água nos nanocanais da faujasita. A conversão na mesma reação com CoYt ocorre em temperaturas maiores, a partir de 200 °C, sem acúmulo de água produzida.

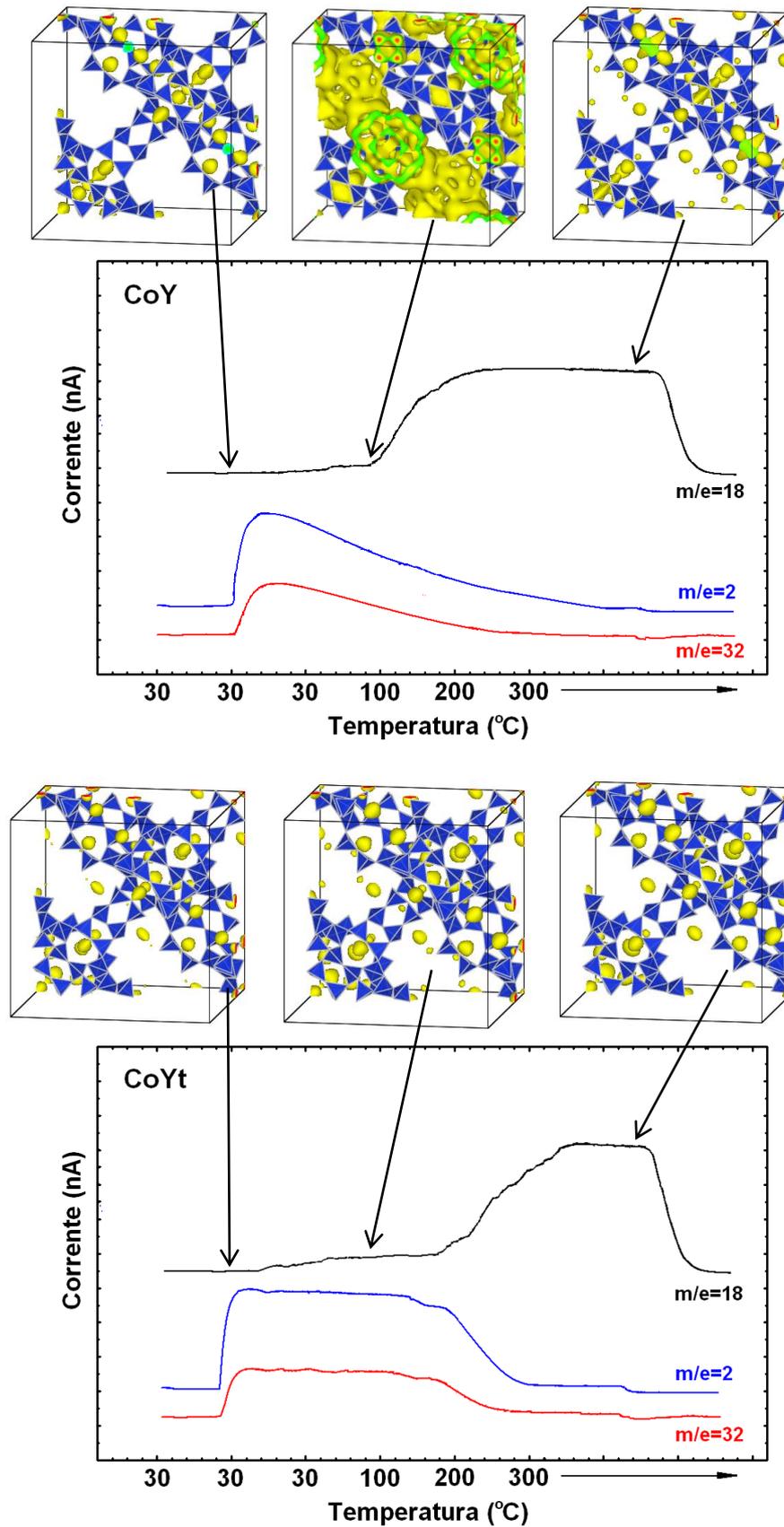


Figura 7.28 Espectroscopia de massas e densidades eletrônicas durante a reação de combustão do hidrogênio para CoY e CoYt.

Capítulo 8

Conclusões e Sugestões

Neste trabalho desenvolvemos um modelo experimental de um catalisador heterogêneo, inserindo uma fase ativa em um material nanoporoso ordenado com o propósito de elucidar estruturalmente os processos que ocorrem durante a interação dele com moléculas de nosso interesse. O sistema, por sua simetria cristalina, possibilitou a obtenção de dados estruturais inclusive durante reações químicas simples.

Sintetizamos catalisadores modelo heterogêneos de cobalto em zeólita faujasita e realizamos estudos detalhados das estruturas formadas na interação do modelo com moléculas de água e dióxido de carbono. A difração de raios X *in situ*, associada aos métodos experimentais e de tratamento de dados desenvolvidos neste trabalho, viabilizaram a compreensão estrutural da interação sólido-sorbato, utilizando uma estratégia semelhante à adotada na cristalografia de enzimas e de catalisadores homogêneos.

O papel da porosidade e da curvatura de superfície na catálise heterogênea, características normalmente desconsideradas na modelagem experimental de catalisadores, ficou evidenciado neste estudo. Ao contrário dos modelos em superfícies planas de monocristais, o modelo realizado em material nanoporoso não fez uso das técnicas de ciência de superfície, nem precisa necessariamente ser caracterizado em ambiente de ultra alto vácuo.

A determinação de densidades eletrônicas a partir dos dados de difração de raios X pode ser utilizada para estudar outros sistemas envolvendo a interação entre fluidos/materiais nanoporosos. Caso em que a estrutura do material sem adsorbato é conhecida, elaboramos um método recursivo para obter as amplitudes e fases das ondas de radiação espalhadas, informações suficientes para obter as densidades eletrônicas do sistema em interação. A visualização desta densidade durante os processos de adsorção e reação mostrou ser mais um recurso para estudar os fenômenos que ocorrem nas interfaces sólido/fluido.

As densidades obtidas na interação da faujasita com água evidenciaram a adsorção física de um filme monomolecular denso no espaço nanoporoso. Incluímos, na metodologia de Rietveld, uma contribuição ao espalhamento de raios x devido a uma distribuição em camada e criamos um parâmetro refinável Z_s que é o número de elétrons por célula unitária distribuído neste filme. Com esse recurso foi possível refinar os difratogramas dos materiais hidratados com a mesma qualidade dos refinamentos realizados em materiais desidratados. Conseguimos determinar também a quantidade de água fisissorvida através desse recurso. A adição de uma parcela de densidade não localizada estende a metodologia de Rietveld para tratar sistemas que possuam densidades eletrônicas difusas, frequentes em outros casos envolvendo outros fenômenos além da adsorção física, por exemplo nos sistemas em que há condutividade iônica.

No caso específico da faujasita sódica, o parâmetro de rede decresce com a quantidade de água sorvida. Não há evidência de entrada de água na cavidade sodalita na escala de tempo do experimento de hidratação. No início do processo, há formação do filme nos nanoporos. Quando se completa, esse filme possui densidade superficial próxima à da água pura e reduz o potencial elétrico na vizinhança do íon que está próximo à camada (Na^+II), e possibilita a mobilidade dele para ocupar, com a mesma probabilidade, posições coordenadas com os oxigênios da rede (O_3) e com moléculas de água (OW_2) ordenadas pertencentes à camada.

Na faujasita contendo cobalto (CoY), o parâmetro de rede aumenta com o grau de hidratação. O cobalto encontra-se nos sítios dentro do prisma hexagonal(I) e da cavidade sodalita (I') no material desidratado. Nos primeiros instantes de contato com a mistura saturada $\text{H}_2\text{O}/\text{He}$ há entrada de água na sodalita. Simultaneamente, o cobalto migra do sítio I para o I' . A monocamada no sistema de canais da supercavidade só se forma após a saturação da sodalita. A presença da água promove também a migração do Co^{+2} de II para posições dentro da supercavidade.

O modelo com nanopartículas (CoYt) interage com água de forma similar ao suporte NaY . As partículas de óxido presentes não se alteraram, nem em quantidade, nem em tamanho, durante a hidratação.

Nos três modelos, o dióxido de carbono adsorve fazendo pontes entre cátions de compensação adjacentes, situados em II. A adsorção do CO₂ neste sítio, embora consiga mobilizar uma fração dos íons localizados no sítio II para o sítio II*, estabiliza a população do sítio II fazendo com que os íons não possam sair das menores cavidades.

Testamos os modelos de catalisadores em duas reações simples: a oxidação de monóxido de carbono e a combustão do hidrogênio em baixas temperaturas. Os modelos CoY e CoYt mostraram desempenhos diferenciados nessas reações. O mapa de densidades obtido durante a exposição do modelo CoY às condições de reação de oxidação do CO evidenciou o cobalto dentro das menores cavidades da zeólita e não consegue interagir com os reagentes, portanto não há conversão. Na combustão do hidrogênio em CoY, há consumo de reagentes no intervalo de temperaturas de 30° a 100° C. A reação ocorre neste intervalo de temperaturas com acúmulo de água no interior dos nanocanais, evidente no mapa de densidade eletrônica obtido durante a reação.

Sugestões futuras

- Construir modelos com outros suportes nanoporosos e outras fases ativas, tendo tamanhos de poro, topologias e características físico-químicas diferenciadas.
- Em relação à fase ativa, explorar outros métodos para incorporar e tentar produzir nanopartículas ordenadas dentro das cavidades, respeitando a relação estrutural definida delas com a rede cristalina do modelo de suporte. Esta ordem possibilitaria visualizar as densidades nas diferentes facetas das nanopartículas durante os processos.
- Utilizar, em conjunto com a difração, outras técnicas espectroscópicas *in situ*, em particular a espectroscopia de infravermelho.
- Estudar a mobilidade dos íons na estrutura e a forma como as moléculas de água e dióxido de carbono se organizam, combinando os resultados de difração com dinâmica molecular.
- Realizar reações ativadas por luz entre CO₂ e H₂O com os modelos.

Referências Bibliográficas

- ALAYOGLU, S., BEAUMONT, S. K., ZHENG, F., et al., 2011, “CO₂ hydrogenation studies on Co and CoPt bimetallic nanoparticles under reaction conditions using TEM, XPS and NEXAFS”, *Topics in Catalysis*, v. 54, pp. 778-785.
- ANDERSON, R.B., *The Fischer Tropsch Synthesis*, Orlando, Academic Press, 1984.
- ANPO, M., KIM, T.H., MATSUOKA, M., 2009, “The design of Ti-, V-, Cr-oxide single-site catalysts within zeolite frameworks and their photocatalytic reactivity for the decomposition of undesirable molecules-The role of their excited states and reaction mechanisms”, *Catalysis Today*, v. 142, pp.114–124.
- ATTFIELD, M. P., 1998, “Strong negative thermal expansion in siliceous faujasite”, *Chem. Commun.*, v. 5, pp. 601-602.
- BAREA, E., BATLLE, X., BOURGES, P., et al., 2005, “Synthesis and characterization of stabilized subnanometric cobalt metal particles”, *J. Am. Chem. Soc.*, v.127, pp.18026-18030.
- BARNARD, A. S., KONISHIB, H., XU, H.F., 2011, “Morphology mapping of platinum catalysts over the entire nanoscale”, *Catal. Sci. Technol.*, v.1, pp. 1440–1448.
- BAYRAM B., SOYKAL, I.I., DEAK D., et al., 2011, “Ethanol steam reforming over Co-based catalysts: Investigation of cobalt coordination environment under reaction conditions”, *Journal of Catalysis*, v. 284, pp. 77–89.
- BAZIN, D., KOVÁCS, I., LYNCH, J., et al, 2003, “Ru-Co/NaY bimetallic catalysts: in situ EXAFS study at Co K- and Ru K-absorption edges”, *Applied Catalysis A: General*, v. 242, pp. 179–186.
- BEALE, A.M., SANKAR, G., NICHOLSON, D.G., et al., 2005, “In situ study of the crystallisation of nano-sized zinc and cobalt aluminate spinel catalysts from ion-exchanged zeolite precursors”, *Physica Scripta*, v. T115, pp. 678–680.
- BERGERHOFF G., KOYAMA, H., NOWACKI, W., 1956, “Zur kristallstrukturen des faujasits”, *Experimenta (Basel)*, v. 12, pp. 418-419, 1956.
- BERGMANN, U., CICCIO, A. D., WERNET, P., et al., 2007, “Nearest-neighbor oxygen distances in liquid water and ice observed by x-ray Raman based extended x-ray absorption fine structure”, *J. Chem. Phys.*, vol 127, n. 17 pp. 174504.
- BERTSCH, L., HABGOOD, H. W., 1963, “An infrared spectroscopic study of the adsorption of water and carbon dioxide by linde molecular sieve X”, *J. Phys. Chem.*, v. 67, n. 8, pp. 1621–1628.

- BEZNIŠ, N. V., WECKHUYSEN, B. E., BITTER, J. H., 2010, "Partial oxidation of methane over Co-ZSM-5: tuning the oxygenate selectivity by altering the preparation route", *Catal. Lett.*, v. 136, pp. 52–56.
- CALERO, S., GOMEZ-ALVAREZ, P., 2014, "Hydrogen bonding of water confined in zeolites and their zeolitic imidazolate framework counterparts", *RSC Adv.*, v. 4, pp. 29571-29580.
- CAVENATI, S., GRANDE, C. A., RODRIGUES, A. E., 2004, "Adsorption equilibrium of methane, carbon dioxide, and nitrogen on zeolite 13X at high pressures", *J. Chem. Eng. Data*, v. 49, pp. 1095-1101.
- CHATTI, R. V., DUBEY, N., JOSHI, M.V., *et al.*, 2010, "Influence of zeolitic structure on photoreduction property and hydrogen evolution reaction", *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 35, pp. 1911–1920.
- COLLINS, D. M., 1982, "Electron density images from imperfect data by iterative entropy maximization", *Nature*, v. 298, pp. 49-51.
- CORMA, A., 1997, "From microporous to mesoporous molecular sieve materials and their use in catalysis", *Chem. Rev.*, v. 97, pp. 2373-2419.
- CORNU, C., BONARDET, J. L., CASALE, S., *et al.*, 2012, "Identification and location of iron species in Fe/SBA-15 catalysts: interest for catalytic Fenton reactions", *J. Phys. Chem. C*, v. 116, pp. 3437–3448.
- DAL SANTO, V., LIGUORI, F., PIROVANO, C., *et al.*, 2010, "Design and use of nanostructured single-site heterogeneous catalysts for the selective transformation of fine chemicals", *Molecules*, v. 15, pp. 3829-3856.
- DAS, T., DEO, G., 2011, "Synthesis, characterization and in situ DRIFTS during the CO₂ hydrogenation reaction over supported cobalt catalysts", *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 350, pp. 75– 82.
- DENG, X., TÜYSÜZ, H., 2014, "Cobalt-oxide-based materials as water oxidation catalyst: recent progress and challenges", *ACS Catal.*, v. 4, pp. 3701–3714.
DOI: 10.1021/cs500713d
- DEROUANE, E. G., 1998, "Zeolites as solid solvents", *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v.134, pp. 29-45.
- DIEBOLD, U., 2004, "The surface science of titanium dioxide", *Surface Science Reports*, v. 48 pp. 53-229.
- DI LELLA, A., DESBIENS, N., BOUTIN, A., *et al.*, 2006, "Molecular simulation studies of water physisorption in zeolites", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, v. 8, pp. 5396-5406.

- DUCREUX, O., REBOURS, B., LYNCH, J., *et al.*, 2009, “Microstructure of supported cobalt Fischer-Tropsch catalysts”, *Oil & Gas Science and Technology – Rev. IFP*, v. 64, n. 1, pp. 49-62.
- ENTERKIN, J. A., POEPELMEIER, K. R., MARKS, L. D., 2011, “Oriented catalytic platinum nanoparticles on high surface area strontium titanate nanocuboids”, *Nano Lett.*, v. 11, pp. 993–997, 2011.
- ERTL, G., “Reactions at surfaces: from atoms to complexity”, *Angew. Chem. Int. Ed.*, v. 47, pp. 3524–3535, 2008.
- EWALD, P., 1921, "Die Berechnung optischer und elektrostatischer Gitterpotentiale". *Ann. Phys.*, v. 369 , pp. 253–287.
- FESTER, J., GARCÍA-MELCHOR, M., WALTON, A. S., 2017, “Edge reactivity and water-assisted dissociation on cobalt oxide nanoislands”, *Nature Communications*, v. 8, pp. 14169-14177.
- FREUND, H. J., KUHLENBECK, H., LIBUDA, J., *et al.*, 2001, “Bridging the pressure and materials gaps between catalysis and surface science: clean and modified oxide surfaces”. *Topics in Catalysis*, v. 15, pp. 201-209.
- FRISING, T., LEFLAIVE, P., 2008, “Extraframework cation distributions in X and Y faujasite zeolites: A review”, *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 114, pp. 27–63.
- GAO, F., GOODMAN, D.W., 2012, “Model catalysts: simulating the complexities of heterogeneous catalysts”, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, v. 63, pp. 265–286, 2012.
- GOURSOT, A., COQ, B., FAJULA, F., 2003, “Toward a molecular description of heterogeneous catalysis: transition metal ions in zeolites”, *Journal of Catalysis*, v. 216, pp. 324–332.
- GUZMAN, J., “Well-defined metallic and bimetallic clusters supported on oxides and zeolites”. In: Rioux, R. (ed.), *Model system in catalysis*, chapter 19, New York, USA, Springer, 2010.
- HAN, J. D., WOO, S. I., 1992, “Enhancement in reducibility of cobalt ions in CoNaY by treatment with alkali-metal hydroxides”, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, v. 88, n. 1, pp. 145-151.
- HAN, J. D., WOO, S. I., 1993, “Effects of sodium hydroxide treatment on coordination changes of cobalt ions in CoNaY by means of UV/VIS diffuse reflectance spectroscopy”, *Korean J. of Chem. Eng.*, v. 10, n. 3, pp. 164-168.
- HUNGER, J., BETA, I. A., BÖHLIG, H., *et al.*, “Adsorption structures of water in NaX studied by DRIFT spectroscopy and neutron powder diffraction”, *J. Phys. Chem. B*, v. 110, pp. 342–353.

- IKEDA, T., IZUMI, F, KODAIRA, T., *et al.*, 1998, “Structural study of sodium-type zeolite LTA by combination of Rietveld and maximum-entropy methods”, *Chem. Mater.*, v. 10, pp. 3996-4004.
- IZUMI, F., 2004, “Beyond the ability of Rietveld analysis: MEM-based pattern fitting”, *Solid State Ionics*, v. 172, pp. 1–6.
- IZUMI, F, DILANIAN, “Structure refinement based on the maximum-entropy method from powder diffraction data”. In Pandalai, S. G. (ed.), *Recent research developments in physics Part II*, v. 3, Transworld Research Network: Trivandrum, India, 2002.
- IZUMI, F, MOMMA, K., 2011, “Three-dimensional visualization of electron- and nuclear density distributions in inorganic materials by MEM-based technology”, *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*, v. 18, pp. 1-6.
- IZUMI, Y., 2013, “Recent advances in the photocatalytic conversion of carbon dioxide to fuels with water and/or hydrogen using solar energy and beyond”, *Coordination Chemistry Reviews*, v. 257, pp. 171-186.
- KAMITAKAHARA, W., WADA, N., 2008, “Neutron spectroscopy of water dynamics in NaX and NaA zeolites”, *Physical Review E*, v. 77, n. 041503, pp. 1-10.
- KARA, M., KURKI-SUONIO, K., 1981, “Symmetrized multipole analysis of orientational distributions”, *Acta Crystallogr. A*, v. 37, pp. 201-210.
- KHEMTHONG, P., KLYSUBUN, W., S. PRAYOONPOKARACH, S., *et al.*, 2010, “Comparison between cobalt and cobalt–platinum supported on zeolite NaY: Cobalt reducibility and their catalytic performance for butane hydrogenolysis”, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, v. 16, pp. 531–538.
- KHODAKOV, A. Y., 2007, “Advances in the Development of Novel Cobalt Fischer-Tropsch Catalysts for Synthesis of Long-Chain Hydrocarbons and Clean Fuels”, *Chem. Rev.*, v. 107, pp. 1692-1744.
- KITAURA, R., KITAGAWA, S., KUBOTA, Y., *et al.*, 2002, “Formation of a one-dimensional array of oxygen in a microporous metal-organic solid”, *Science*, v. 298, pp. 2358-2361.
- KODAIRA, T, IKEDA, T., 2010, “Characters of the tetramethylammonium ion in ZK-4 zeolites depending on their Si/Al ratios”, *J. Phys. Chem. C*, v. 114, pp. 12885–12895.
- KORITSANSZKY, T. S., COPPENS, P., 2001, “Chemical applications of X-ray charge-density analysis”, *Chem. Rev.*, v. 101, pp. 1583-1627.
- KUBOTA, Y, TAKATA, M., MATSUDA, R., *et al.*, 2006, “Metastable sorption state of a metal–organic porous material determined by in situ synchrotron powder diffraction”, *Angew. Chem.*, v. 118, pp. 5054 –5058.

- KUZNIARSKA-BIERNACKA, I., BIERNACKI, K., MAGALHÃES, A.L., *et al.*, 2011, “Catalytic behavior of 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol transition metal complexes encapsulated in Y zeolite”. *Journal of Catalysis*, v. 278, pp. 102–110.
- LAPSHIN, A. E., SHEPELEV, Y. F., SMOLIN, Y.I., *et al.*, 2006, “Tellurium clusters in channels of the porous silica ZSM-11”, *Glass Physics and Chemistry*, v. 34, n. 2, pp. 182–186.
- LAPSHIN, A. E., MAGDYSYUK, O.V., GOLUBEVA, O.Y. *et al.*, 2011, “Distribution of extraframework cations and water molecules in the structure of synthetic paulingite”, *Glass Physics and Chemistry*, v. 37, n. 1, pp. 72–77.
- LE BAIL, A., 2005, “Whole powder pattern decomposition methods and applications - A retrospection”, A. Le Bail, *Powder Diffraction*, v. 20 (2005) pp. 316-326.
- LEE, D-K., 2010, “Distribution of carbon deposits on reduced Co/Y-zeolite catalysts for Fischer–Tropsch synthesis”, *Catalysis Today*, v. 154, pp. 237–243.
- LEVINE, I. N. *Quantum Chemistry*, ed. 5. Upper Saddle River, New Jersey, Prentice Hall, 1999.
- LI, G. S., LI, L. PP., ZHENG. J., 2011, “Understanding the defect chemistry of oxide nanoparticles for creating new functionalities: A critical review”, *Sci. China Chem.*, v. 54, n. 6, pp. 876-886.
- LI, Y, ARMOR, J. N., 1993, “Selective catalytic reduction of NO, with methane over metal exchanged zeolites”, *Applied Catalysis B: Environmental*, v.2, pp. 239-256.
- LIBUDA, J. S., SCHAUERMANN, S., LAURIN, M., *et al.*, 2005, “Model studies in heterogeneous catalysis. From structure to kinetics”, *Monatshefte für Chemie*, v. 136, pp. 59–75.
- LIND, C., 1998, “Two decades of negative expansion research: where do we stand?”, *Materials*, v. 5, pp. 1125-1154.
- LOWEL, S., Shields, J.E., *Powder surface area and porosity*, New York, Chapman & Hall, 1991.
- MARTONO, E., HYMAN, M. PP., VOHS, J. M., 2011, “Reaction pathways for ethanol on model Co/ZnO(0001) catalysts”, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, v. 13, pp. 9880–9886.
- MATSUDA, R., KITAURA, R. KITAGAWA, S., *et al.*, 2005, “Highly controlled acetylene accommodation in a metal–organic microporous material”, *Nature*, v. 436, pp. 238-241.
- MCCUSKER R. B., VON DREELE, R. B., D. E. COX, D.E., *et al.*, 1999, “Rietveld refinement guidelines”, *J. Appl. Cryst.*, v. 32, pp. 36-50.

- MENEAU, F., 2003, “Characterization of zinc oxide nanoparticles encapsulated into zeolite-Y: An in-situ combined X-ray diffraction, XAFS, and SAXS study”, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, v. 199, pp. 499–503.
- MOMMA K., IZUMI, F., 2011, “Vesta 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data”, *J. Appl. Crystallogr.*, v. 44, pp. 1272-1276.
- NACHTIGALL, P. M. R. DELGADO, M.R., NACHTIGALLOVA, D., *et al.*, 2012, “The nature of cationic adsorption sites in alkaline zeolites—single, dual and multiple cation sites”, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, v. 14, pp. 1552–1569.
- NEUROCK, M., 2003, “Perspectives on the first principles elucidation and the design of active sites”, *Journal of Catalysis*, v. 216, pp. 73–88.
- NEVES, C. F. C., SCHVARTZMAN, M. M. A. M., 2005, “Separação de CO₂ por meio da tecnologia PSA”, *Quim. Nova*, v. 28, n. 4, pp. 622-628.
- NORSKOV, J. K., BLIGAARD, T. ROSSMEISL, J. *et al.*, 2009, “Towards the computational design of solid catalysts”, *Nature Chemistry*, v. 1, pp. 37-46.
- OOSTERBEEK, H., 2007, “Bridging the pressure and material gap in heterogeneous catalysis: cobalt Fischer–Tropsch catalysts from surface science to industrial application”, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, v. 9, pp. 3570–3576.
- O’SHEA, V. A. P., GONZALEZ, S., ILLAS, F. *et al.*, 2008, Evidence for spontaneous CO₂ activation on cobalt surfaces, *Chemical Physics Letters*, v. 454, pp. 262–268.
- PIDKO, E. A, HENSEN, E. J. M., VAN SANTEN, R. A., 2012, “Self-organization of extraframework cations in zeolites”, *Proc. Roy. Soc. A*, v. 468, pp. 2070-2086.
- RIETVELD, H. M., 1969, “A profile refinement method for nuclear and magnetic structures”, *Journal of Applied Crystallography*, v. 2, n. 2, p 65-71.
- RIVALLAN, M., BROMLEY, B., KIWI-MINSKER, L., 2010, “Do synthetic Fe-zeolites mimic biological Fe-porphyrins in reactions with nitric oxide?”, *Catalysis Today*, v. 157, pp. 223–230.
- RODRIGUEZ-CARVAJAL, J., 1993, “Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction”, *Physica B*, v. 192, pp. 55–69.
- SALAVATI-NIASARI, M., 2009, “Template synthesis and characterization of cobalt(II) complex nanoparticles entrapped in the zeolite-Y”, *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.*, v. 65, pp. 317–327.
- SEBASTIAN, J, PETER, S. A., JASRA, R. V, 2005, “Adsorption of nitrogen, oxygen, and argon in cobalt(II)-exchanged zeolite X”, *Langmuir*, v. 21, pp. 11220-11225.
- SHAO, W, ZHANG, L. LI, L. *et al.*, 2009, “Adsorption of CO₂ and N₂ on synthesized NaY zeolite at high temperatures”, *Adsorption*, v. 15, pp. 497–505, 2009.

- SHUKLA, P, WANG, S., SINGH, K. *et al.*, 2010, “Cobalt exchanged zeolites for heterogeneous catalytic oxidation of phenol in the presence of peroxymonosulphate”, *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 99, pp. 163–169.
- SIRIWARDANE, R. V., SHEN, M-S, FISCHER, E. P., 2003, “Adsorption of CO₂, N₂, and O₂ on Natural Zeolites”, *Energy & Fuels*, v. 17, pp. 571-576, 2003.
- SMEETS, P. J., WOERTINK, J.S, SELS, B.F. *et al.*, 2010, “Transition-metal ions in zeolites: coordination and activation of oxygen”, *Inorg. Chem.*, v. 49, pp. 3573–3583.
- SOMORJAI, G. A., 2008, “The 13th International symposium on relations between homogeneous and heterogeneous catalysis-An introduction”, *Top. Catal.* , v. 48, pp. 1–7.
- SOMORJAI, G. A., PARK, J. Y., 2008, “Colloid science of metal nanoparticle catalysts in 2D and 3D structures. Challenges of nucleation, growth, composition, particle shape, size control and their influence on activity and selectivity”, *Top. Catal.* , v. 49, pp. 126–135.
- SONG, H., RIOUX, R. M., HOEFELMEYER, J. D., *et al.* 2006, “Hydrothermal Growth of Mesoporous SBA-15 Silica in the Presence of PVP-Stabilized Pt Nanoparticles: Synthesis, Characterization, and Catalytic Properties”, *J. Am. Chem. Soc.* v. 128, pp. 3027–3037.
- SUZUKI, M., TSUTSUMI, K., TAKAHASHI, H. ,*et al.* 1988, “TPR study on hydrolysis character of Co⁺² ions in Y zeolite, *Zeolites*”, v. 8, pp. 381-386.
- TABOR, E., ZAVETA, K. ,SATHU, N.K. *et al.*, 2011, “N₂O decomposition over Fe-FER: A Mössbauer study of the active sites”, *Catalysis Today*, v. 175, pp. 238–244.
- TAKATA, M., 2008, “The MEM/Rietveld method with nano-applications –accurate charge-density studies of nano-structured materials by synchrotron-radiation powder diffraction”, *Acta Cryst. A*, v. 64, pp. 232-245.
- TANG, Q. WANG, Y., ZHANG, Q., *et al.*, 2003, “Preparation of metallic cobalt inside NaY zeolite with high catalytic activity in Fischer–Tropsch synthesis”, *Catalysis Communications*, v. 4, pp. 253–258.
- THOMAS, J. M., RAJA, R., 2010, “Mono-, Bi- and Multifunctional Single-Sites: Exploring the Interface Between Heterogeneous and Homogeneous Catalysis”, *Top. Catal.*, v. 53, pp. 848–858.
- THOMAS, J. M., 2011, “The principles of solid state chemistry hold the key to the successful design of heterogeneous catalysts for environmentally responsible processes”, *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 146, pp. 3–10.
- THOMAS, J. M., SAGHI, Z., GAI, PP. L., 2011, “Can a Single Atom Serve as the Active Site in Some Heterogeneous Catalysts?”, *Top. Catal.*, v. 54, pp.588–594.

- TREACY, M. M. J., HIGGINS, J. B., *Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites*, IZA Structure Commission, 2007.
- VANELDEREN, P., HADT, R.G., SMEETS, P.J., *et al.*, 2011, “Cu-ZSM-5: A biomimetic inorganic model for methane oxidation”, *Journal of Catalysis*, v. 284, pp. 157–164.
- VANG, R. T., LAEGSGAARD, V. E., BESENBACHER, F., 2007, “Bridging the pressure gap in model systems for heterogeneous catalysis with high-pressure scanning tunneling microscopy”, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, v. 9, pp. 3460–3469.
- VAN GROOTEL, P. W., HENSEN, E. J. M., VAN SANTEN, R. A., 2009, “DFT study on H₂O activation by stepped and planar Rh surfaces”, *Surface Science*, v. 603, pp. 3275–3281.
- VERBERKMOES, A. A., WECKHUYSEN, B. M., PELGRIMS, J., *et al.*, 1995, “Diffuse reflectance spectroscopy of dehydrated cobalt-exchanged faujasite-type zeolites: A New Method for Co²⁺ Siting”, *J. Phys. Chem.*, v. 99, pp. 15222–15228.
- VERBERKMOES, A. A., WECKHUYSEN, B. M., SCHOONHEYDT, R. A., 1998, “Spectroscopy and coordination chemistry of cobalt in molecular sieves”, *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 22, pp. 165–178.
- WANG, C., SHEN, M., HUO, H., *et al.*, 2011, “Using metal nanostructures to form hydrocarbons from carbon dioxide, water and sunlight”, *AIP Advances*, v. 1, n. 042124, pp. 1-8.
- WANG, J., CUI, W., LIU, Q. *et al.*, 2015. “Recent progress in cobalt-based heterogeneous catalysts for electrochemical water splitting.”, *Advanced Materials*, v. 28, pp.215-230.
- WANG, J. Z., SKILES, S., YANG, F., *et al.*, 2012, “Particle size effects in Fischer–Tropsch synthesis by cobalt”, *Catalysis Today*, v. 181, pp. 75– 81.
- WANG, X.; HANSON, J.C.; SZANYI, J., *et al.*, 2004, “Interaction of H₂O and NO₂ with BaY faujasite: Complex contraction/expansion behavior of the zeolite unit cell”, *J. Phys. Chem. B*, v. 108, pp. 16613–16616.
- WANG, X., HANSON, J. C., KWAK, J. H., *et al.*, 2013, “Cation movements during dehydration and NO₂ desorption in a Ba-Y,FAU zeolite: An in situ time-resolved X-ray diffraction study”. *J. Phys. Chem. C*, v. 117, pp. 3915–3922.
- WEI, X., WANG, K.X., GUO, X.X., *et al.*, 2012, “Single-site photocatalysts with a porous structure”, *Proc. R. Soc. A*, v. 468, pp. 2099–2112.
- WONG, S. E., LAU, E. Y. KULIK, H.J. *et al.* 2011, “Designing small-molecule catalysts for CO₂ capture”, *Energy Procedia*, v. 4, pp. 817–823.

- XU, M., NOEI, H., FINK, K., *et al.* 2012, “The surface science approach for understanding reactions on oxide powders: The importance of IR spectroscopy”, *Angew. Chem. Int. Ed.*, v. 51, pp. 4731–4734.
- YAKITA, T., 2006, “Electron density distribution in Ce_{0.8}Zr_{0.2}O₂ solid solution through synchrotron powder diffraction data”, *Photon Factory Activity Report*, n.23 p. 176.
- ZECCHINA, A., RIVALLAN, M. BERLIER, G., *et al.*, 2007, “Structure and nuclearity of active sites in Fe-zeolites: comparison with iron sites in enzymes and homogeneous catalysts”, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, v. 9, pp. 3483–3499.
- ZHANG, M., de RESPINIS, M., Frei, H., 2014, H. “Time-resolved observations of water oxidation intermediates on a cobalt oxide nanoparticle catalyst”, *Nature Chemistry*, v. 6, pp. 362–367.
- ZHOU, Z., CHEN, S. L., HUA, D., *et al.*, 2012, “Structure and activity of NiMo/alumina hydrodesulfurization model catalyst with ordered opal-like pores”, *Catalysis Communications*, v. 19, pp. 5–9.
- ZHOU, K., LI, Y. 2012, “Catalysis based on nanocrystals with well-defined facets”, *Angew. Chem. Int. Ed.*, v. 51, pp. 602–613.
- ZOU, R., ABDEL-FATTAH, A.I., XU, H., *et al.*, 2010, “Storage and separation applications of nanoporous metal–organic frameworks”, *Cryst. Eng. Comm.*, v. 12, pp. 1337–1353.
- ZUO, J. M., 2004. “Measurements of electron densities in solids: a real-space view of electronic structure and bonding in inorganic crystals”, *Rep. Prog. Phys.*, v. 67, pp. 2053–2103.