INVESTIGAÇÃO *IN SITU* DA FORMAÇÃO DE VACÂNCIAS DE OXIGÊNIO NA ESTRUTURA DO ÓXIDO DE CÉRIO (IV) DURANTE REDUÇÕES CATALÍTICAS EM FASE GASOSA

Palavras-Chave: Catálise, Nanoestruturação, Mecanismo de reação

Autores:

GUSTAVO D. LIMA DE ANDRADE (IQ UNICAMP)

Prof. Dr. ÍTALO ODONE MAZALI (orientador) (IQ UNICAMP)

INTRODUÇÃO:

O óxido de cério (IV) vem sendo bastante estudado na área da catálise heterogênea.[1–3] As nanopartículas de CeO_2 foram reportadas como catalisadores eficientes e seletivos para a redução catalítica do crotonaldeído a álcool crotílico (Fig. 1).[3] O ótimo desempenho da ceria nesta e em muitas outras reações catalíticas é associado à presença de vacâncias de oxigênio no material.[1,4] A grande concentração de tais defeitos não-estequiométricos no óxido de cério advém da facilidade de redução do Ce^{4+} a Ce^{3+} e a alta mobilidade de oxigênio no material.[1,5,6]

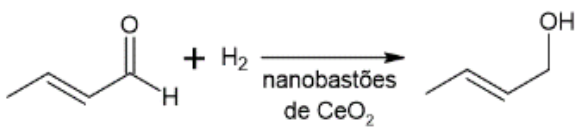

Figura 1: Reação de redução do crotonaldeído catalisada por nanobastões de CeO_2

A exposição superficial de vacâncias de oxigênio na ceria depende do plano cristalográfico exposto pelo material,[6] o que pode ser controlado utilizando nanopartículas de diferentes morfologias. Esta exposição é mais pronunciada em morfologias que expõem o plano (110), como os nanobastões de CeO_2.[5]

Silva et al demonstraram que a concentração de vacâncias de oxigênio na ceria pode ser acompanhada utilizando espectroscopia Raman, acompanhando o deslocamento da banda T_{2g}.[5] A espectroscopia Raman *in Situ* já foi utilizada para o acompanhamento de reações catalisadas pelo óxido de cério envolvendo substratos simples. O acompanhamento via Raman *in Situ* da catálise de moléculas orgânicas de maior complexidade, como o crotonaldeído, ainda não havia sido explorado.

Este projeto propôs utilizar a espectroscopia Raman para acompanhar a concentração de vacâncias de oxigênio na estrutura do óxido de cério durante a redução catalítica do crotonaldeído. Através de diferentes tratamentos das nanopartículas

sintetizadas, propôs-se compreender, também, como estes diferentes tratamentos impactam algumas propriedades do material relevantes para a catálise heterogênea.

METODOLOGIA:

Para as sínteses de nanobastões de CeO_2 foi utilizado nitrato de cério (III) hexahidratado fornecido por Sigma Aldrich, assim como hidróxido de sódio fornecido por Química Moderna. As medidas de DRX foram tomadas no equipamento Shimadzu XRD-7000 (de 10 a 70 °2θ) e as medidas de BET foram realizadas no NOVA4200e. Para a espectroscopia Raman foi utilizado o Horiba T64000 acoplado ao microscópio Olympus BX41, com laser de 532 nm. Para o ensaio catalítico foi utilizado E-Crotonaldeído fornecido por Sigma Aldrich.

SÍNTESE DE NANOBASTÕES DE ÓXIDO DE CÉRIO: 35 mL de solução de NaOH 6,85 mol L^{-1} foi lentamente adicionado a 5 mL de solução 0,4 mol L^{-1} de $Ce(NO_3)_3$, e a suspensão esbranquiçada foi deixada em agitação por 30 minutos. Após isso, a suspensão foi transferida para uma autoclave de teflon e deixada em uma estufa a 100 °C por 24 horas. O precipitado formado foi lavado três vezes com água e três vezes com etanol, e foi deixado na estufa por 12 horas a 60 °C. Esta amostra foi denominada nr-CeO_2.[7]

PREPARAÇÃO DE NANOBASTÕES DE ÓXIDO DE CÉRIO COMINUÍDOS: Cerca de 200 mg da amostra de nr-CeO_2 foi transferida para um almofariz de ágata e cominuída por cerca de 10 minutos. Esta amostra foi denominada cnr-CeO_2.[4]

PREPARAÇÃO DE NANOBASTÕES DE ÓXIDO DE CÉRIO LIXIVIADOS: Cerca de 200 mg da amostra de nr-CeO_2 foram adicionadas a 10 mL de solução de Ácido Sulfúrico 0.5 mol L^{-1} e misturada por 15 segundos. Após isso, o precipitado foi lavado três vezes com água destilada. O produto foi deixado na estufa em 60 °C por 12h. Essa amostra foi denominada lnr-CeO_2.[8]

MEDIDAS DE ESPECTROSCOPIA RAMAN: A potência do laser foi ajustada a 50 mW na saída do laser. Caracterizações e outras medidas que não necessitem do uso do Linkham foram tomadas com tempo de exposição de 60 s e 4 acumulações.

ENSAIOS CATALÍTICOS: Um aparato experimental pensado exclusivamente para este experimento foi fabricado, e é ilustrado na Figura 2.

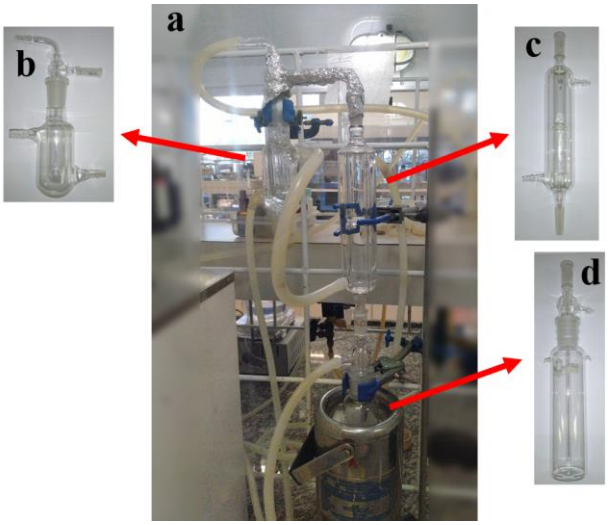

Figura 2: (**a)** Aparato *homemade* pensado especificamente para este experimento. **(b)** Recipiente para comporte do líquido a ser reduzido com borbulhador de gás. **(c)** Reator com placa de vidro sinterizado para posicionamento do catalisador. **(d)** Condensador**.**

Os recipientes **b** e **c** foram conectados a um banho termostatizado e sua temperatura controlada em 50 °C. Para a reação, foi

utilizado H_2 2,5% diluído em argônio. Este gás entra no sistema pelo recipiente **b** contendo o crotonaldeído, arrastando o mesmo para o recipiente **c** contendo cerca de 100 mg do catalisador. O produto da reação é condensado no recipiente **d**, que é resfriado com nitrogênio líquido. Antes dos ensaios o sistema foi purgado com N_2 gasoso e o catalisador foi exposto a H_2 por 30 minutos.

RESULTADOS E DISCUSSÃO:

CARACTERIZAÇÕES: As caracterizações via DRX (Fig. 3 - a) e Raman (Fig. 3 – b) confirmam a obtenção do CeO_2, uma vez que os espectros obtidos estão em concordância com resultados da literatura.[4,5]

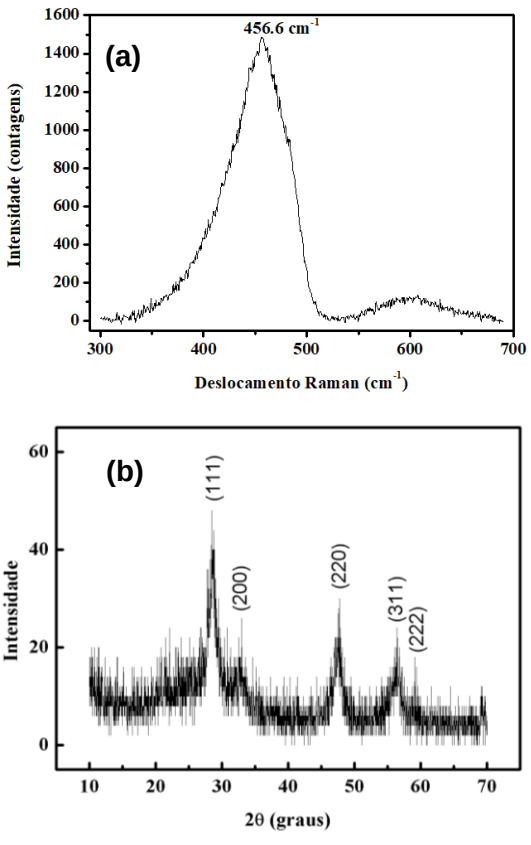

Figura 3: Espectro Raman ***(a)*** e Difratograma de raios-X ***(b)*** para a amostra de nr- CeO_2.

As medidas de área superficial e tamanho de poros, obtidas por BET, permitem verificar que os processos de cominuição e lixiviação foram eficazes em modificar tais propriedades do material, conforme observado na Tabela 1.

Tabela 1: Valores de área superficial e tamanho de poros das amostras sintetizadas

Amostra	Área superficial (m^2 / g)	Tamanho de Poros (Å)
nr-CeO_2	106	46
cnr-CeO_2	152	38
lnr-CeO_2	148	60

O processo de lixiviação foi responsável pela formação de poros maiores no material, e um aumento de área superficial relacionado ao surgimento de tais poros. Já a cominuição provocou um aumento na área superficial do material, resultado que, apesar de ser justificado, uma vez que a cominuição promove uma ruptura dos nanobastões, difere de resultados registrados na literatura,[5] que reportam que a área superficial de nanobastões de CeO_2 não se alterou significativamente com a cominuição.

OTIMIZAÇÕES PARA ESPECTROSCOPIA RAMAN: Os efeitos dos parâmetros de medida sobre o espectro das amostras sintetizadas foram estudados. A Figura 4 apresenta os efeitos da potência do laser e da abertura da fenda sobre o espectro. As otimizações que serão descritas a seguir foram tomadas com a amostra dentro do forno Linkham TS1500, o qual esteve desligado durante todas as medidas.

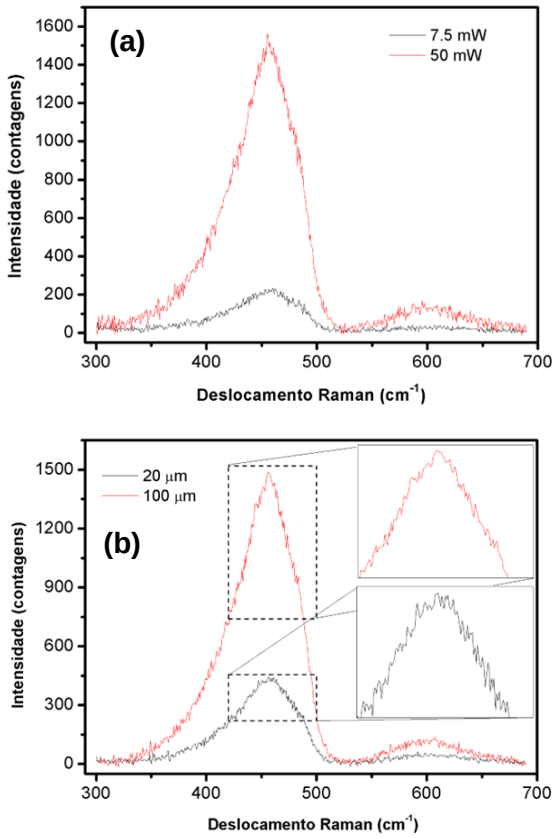

Figura 4: **(a)** Espectro Raman da amostra de nr-CeO_2 obtido com diferentes potências do laser. **(b)** Espectro Raman da amostra de nr-CeO_2 obtido com diferentes aberturas da fenda.

Como é possível observar, o laser em maior potência permitiu a obtenção de sinais mais intensos, e, por isso, a potência de 50 mW foi utilizada em todas medidas. Uma menor abertura da fenda é preferível pois permite a obtenção de sinais com melhor resolução, apesar de ocasionar menores intensidades de sinal.

Além destes parâmetros, o tempo de exposição e o número de acumulações também foram otimizados (Fig. 5). Ambos os parâmetros contribuem para obtenção de espectros de melhor qualidade. Ao passo que um maior tempo de exposição permite aquisição de espectros de maior intensidade, uma maior quantidade de acumulações garante que os espectros sejam menos ruidosos. Logo, as medidas que não sejam *in Situ* foram tomadas com 60 s de exposição e 4 acumulações, mas as medidas *in Situ* a serem realizadas no futuro não necessariamente serão obtidas desta forma, uma vez que a rapidez na aquisição do espectro também deve ser considerada.

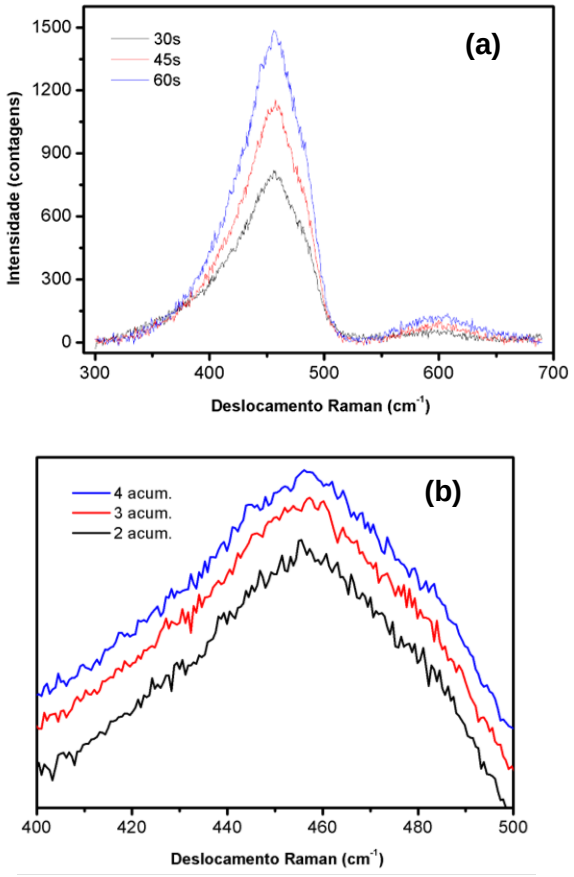

Figura 5: **(a)** Espectro da amostra nr-CeO_2 com diferentes tempos de exposição. **(b)** Espectro da amostra nr-CeO_2 com diferentes quantidades de acumulações.

ENSAIO CATALÍTICO: O ensaio catalítico de redução do crotonaldeído foi realizado com os nanobastões cominuídos, uma vez que estes devem apresentar a maior concentração de vacâncias superficiais.[4,5] A composição do produto coletado ainda não foi determinada. Entretanto, acredita-se que de fato ocorreu alguma reação, uma vez que o produto possui duas fases. Foram obtidos espectros Raman do catalisador antes do

ensaio, após 30 min. de exposição a H_2 e após 160 min. de reação. Estes espectros são apresentados na Figura 6.

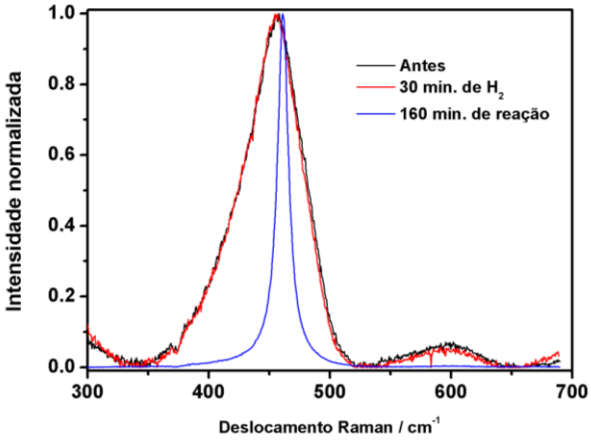

Figura 6: Espectros Raman da amostra de cnr-CeO_2 em diferentes momentos do ensaio catalítico.

Após a reação, a banda T_{2g} sofreu um estreitamento expressivo, além de um deslocamento de banda para maiores comprimentos de onda, sendo que, após a passagem do H_2 por 30 minutos o espectro permaneceu inalterado. Tanto o estreitamento da banda quando o deslocamento para maiores números de onda são comportamentos relacionados à diminuição na concentração de vacâncias de oxigênio do material.[4,5] Com isso, a atuação dos nanobastões de óxido de cério como catalisador da redução do crotonaldeído parece ter um efeito pronunciado sobre a concentração de vacâncias no material, evidência de que estes defeitos desempenham um importante papel no mecanismo desta reação. Entretanto, não é possível descartar que o efeito observado seja advindo de uma exposição ao próprio H_2 por tempo prolongado, e uma subsequente exposição ao oxigênio atmosférico, uma vez que a amostra foi exposta ao ar durante as medidas.

CONCLUSÕES:

A síntese dos nanobastões e os diferentes tratamentos aplicados foram bem-sucedidos, o que é evidenciado pelos resultados das caracterizações. Os resultados do ensaio catalítico sugerem não somente que a reação foi reproduzida com sucesso, mas também sugerem que as vacâncias de fato possuem importante papel no mecanismo de atuação do óxido de cério como catalisador. Experimentos futuros com ensaios catalíticos em diferentes condições, e com o Raman *in Situ*, devem ser realizados para explorar melhor o efeito que a reação em estudo possui sobre a reversibilidade de defeitos de não estequiometria em nanobastões de óxido de cério.

BIBLIOGRAFIA

1. A. Trovarelli, *Catalysis Reviews*, 1996, **38**, 439–520.

2. L. Vivier and D. Duprez, *ChemSusChem*, 2020, **3**, 654–678.

3. Z. Zhang, Z.-Q. Wang, Z. Li, W.-B. Zheng, L. Fan, J. Zhang, Y.-M. Hu, M.-F. Luo, X.-P. Wu, X.-Q. Gong, W. Huang and J.-Q. Lu, *ACS Catal.*, 2020, **10**, 14560–14566.

4. I. de Castro Silva, Mestre em Química, Universidade Estadual de Campinas, 2015.

5. I. de C. Silva, F. A. Sigoli and I. O. Mazali, *J. Phys. Chem. C*, 2017, **121**, 12928–12935.

6. C. Schilling, M. V. Ganduglia-Pirovano and C. Hess, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2018, **9**, 6593–6598.

7. H.-X. Mai, L.-D. Sun, Y.-W. Zhang, R. Si, W. Feng, H.-P. Zhang, H.-C. Liu and C.-H. Yan, *J. Phys. Chem. B*, 2005, **109**, 24380–24385.

8. S. Raul Bruno Machado da Silva, Mestre em Química, Universidade Estadual de Campinas, 2020.