



Universidade do Estado do Rio de Janeiro

Centro de Tecnologia e Ciências

Instituto de Química

Adriana Fernandes Felix de Lima Araujo

**Estudo do comportamento de catalisadores de CeO_2 nas reações
de transformação do etanol**

Rio de Janeiro

2021

Adriana Fernandes Felix de Lima Araujo

**Estudo do comportamento de catalisadores de CeO₂ nas reações de
transformação do etanol**

Tese apresentada, como requisito parcial para obtenção do título de Doutor, ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de Concentração: Processos Químicos, Petróleo e Meio Ambiente.

Orientador(a): Prof^a Dr^a Fatima Maria Zanon Zotin
Dr^a Lucia Gorenstin Appel

Rio de Janeiro

2021

CATALOGAÇÃO NA FONTE
UERJ / REDE SIRIUS / BIBLIOTECA CTC/Q

A663 Araujo, Adriana Fernandes Felix de Lima.
Estudo do comportamento de catalisadores de CeO₂ nas reações de
transformação do etanol. – 2021.
116 f.

Orientadora: Fatima Maria Zanon Zotin
Lucia Gorenstin Appel

Dissertação (Doutorado) – Universidade do Estado do Rio de Janeiro.
Instituto de Química.

1. Catalisadores – Teses. 2. Etanol – Teses. I. Zotin, Fatima Maria
Zanon. II. Appel, Lucia Gorenstin. III. Universidade do Estado do Rio de
Janeiro. Instituto de Química. IV. Título.

CDU 544.478:547.262

Autorizo, apenas para fins acadêmicos e científicos, a reprodução total ou
parcial desta dissertação, desde que citada a fonte.

Adriana Fernandes F. de L. Araujo.

Assinatura

02/10/2021

Data

Adriana Fernandes Felix de Lima Araujo

Estudo do comportamento de catalisadores de CeO₂ nas reações de transformação do etanol

Tese apresentada, como requisito parcial para obtenção do título de Doutor, ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Processos Químicos, Petróleo e Meio Ambiente.

Aprovada em 26 de agosto de 2021.

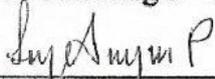
Banca Examinadora:



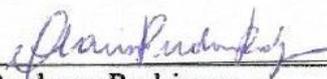
Prof.^a Dr.^a Fátima Maria Zanon Zotin (Orientadora)
Instituto de Química - UERJ



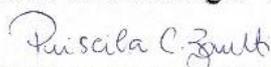
Prof.^a Dr.^a Lucia Gorenstin Appel (Orientadora)
Instituto Nacional de Tecnologia - INT



Dra. Luz Amparo Palácio Santos
Instituto de Química - UERJ



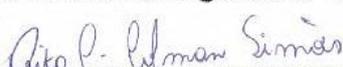
Dra. Clarissa Perdomo Rodrigues
Instituto Nacional de Tecnologia - INT



Dra. Priscila da Costa Zonetti
Instituto Nacional de Tecnologia - INT



Dra. Katia Regina de Souza
Instituto Militar de Engenharia - IME



Dra. Rita Colman Simões
Universidade Federal Fluminense - UFF

Rio de Janeiro

2021

AGRADECIMENTOS

A Deus pela coragem de começar, resistência para continuar e fé para terminar.

À minha filha Júlia e meus pais Edson (*in memorian*) e Antonia que, cada um a sua maneira, me inspiram a buscar o que quero. Ao meu marido pelo respeito e apoio às minhas escolhas. À minha sogra que sempre foi extremamente solícita em todos os momentos que necessitei. Aos meus irmãos pela torcida e compreensão.

Às minhas orientadoras. Profa. Fatima Zotin pela fundamental contribuição neste trabalho. À Dra. Lucia Appel por toda a paciência, pelos ensinamentos, orientação e por sempre ter acreditado em mim muito mais do que eu mesma.

À FAPERJ pelo suporte financeiro, em especial pela concessão da Bolsa nota 10.

Ao Laboratório de Catálise (LACAT) do Instituto Nacional de Tecnologia (INT) pela estrutura e insumos concedidos durante todo o período de execução da tese.

Ao Laboratório de Catálise em Petróleo e Meio e Ambiente (LCPMA) na UERJ, em especial Samara Montani e João Carlos Serpa, pela ajuda nas análises.

A todos os colegas da DICAP, aqueles que estão presentes ou que por lá passaram, muito obrigada por tornar o trabalho mais leve, pelos cafés, pela troca de conhecimento, pelas ajudas no laboratório, e a todos aqueles que se tornaram verdadeiramente amigos nessa caminhada.

Aos colegas de grupo pela parceria e confiança.

À Dra. Carla Ramos Moreira, ao Centro de Caracterização de Nanotecnologia do INT (CENANO/INT) e ao Laboratório Multiusuário de Nanociência e Nanotecnologia do Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (LABNANO/CBPF) pelas análises de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).

Ao Prof. Odivaldo Cambraia e ao Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF) pelas análises de Ressonância Paramagnética de Elétrons (EPR).

Ao Prof. Roberto Avillez da PUC-Rio por toda a gentileza em sanar as dúvidas.

Ao Andrey Oliveira, da Coordenação de Análises Mineraias (COAM) no CETEM, pela análise química no ICP-OES.

À banca examinadora pela gentileza em aceitar o convite e contribuição a este trabalho.

Só eu sei as esquinas por que passei
Só eu sei, só eu sei
Sabe lá, o que é não ter e ter que ter pra dar
Sabe lá, sabe lá

...

Só eu sei
Os desertos que atravessei
Só eu sei, só eu sei
Sabe lá, o que é morrer de sede
Em frente ao mar
Sabe lá, sabe lá.

Esquinas / Djavan

RESUMO

ARAUJO, A. F. F. de L. *Estudo do comportamento de catalisadores de CeO₂ nas reações de transformação do etanol*. 2021. 117f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2021.

No Capítulo 1 são apresentados os resultados da síntese de catalisadores nanoestruturados à base de CeO₂, empregando o método hidrotérmico, usando dois precursores diferentes de Ce e Ag como dopante. Os catalisadores nanoestruturados foram caracterizados através das técnicas de HRTEM, EPR, TPR, UV-vis, dentre outras. O objetivo é descrever o papel das vacâncias de O no mecanismo da reação de síntese de acetona a partir do etanol, a fim de apoiar o mecanismo MvK como uma das etapas desta síntese. A síntese de acetona pode ser descrita resumidamente da seguinte forma: primeiro, o acetaldeído é gerado pela desidrogenação oxidativa do etanol; então, esse aldeído reage formando espécies acetato; essas espécies carboxiladas condensam e geram acetona; finalmente, água se dissocia nas vacâncias e reoxida o óxido. A abstração de O da rede de óxidos é a etapa mais lenta da síntese de acetona do acetaldeído, que é a etapa mais lenta da síntese de acetona a partir do etanol. Quanto mais fácil a geração de vacâncias, maior a taxa de síntese de acetona. Esse resultado está alinhado com o mecanismo MvK. Considerando o comportamento catalítico dos catalisadores nanoestruturados, pode-se propor que a etapa mais lenta da síntese de acetona a partir do etanol exibe uma característica redox. No Capítulo 2, são mostrados os catalisadores de CeO₂ sintetizados pelo método de precipitação convencional. Três diferentes metais nobres foram impregnados em pequenas porcentagens, a fim de verificar o efeito da dopagem destes metais nas propriedades redox da CeO₂ e confirmar o mecanismo de reação de síntese de acetona a partir do etanol. Estes catalisadores foram caracterizados por TPR, UV-vis, TPD-etanol, TPD-CO, entre outras técnicas, e a Pt foi o promotor mais promissor para a síntese da acetona. A partir do resultado das caracterizações verificou-se que os catalisadores apresentaram duas espécies de Pt. Uma muito dispersa, para os catalisadores com menor porcentagem de metal

impregnada (de 0,005% até 0,02%), onde o comportamento destes catalisadores é similar aos óxidos, mas muito mais ativo. A outra espécie, com porcentagem mais alta (0,2%), deve provavelmente conter partículas de PtO ou Pt⁰. O catalisador com 0,2% de Pt impregnada apresenta propriedades metálicas. Com isso, o TPD-etanol e o teste catalítico mostraram que estas espécies seguem mecanismos diferentes para a reação de síntese de acetona. A menor porcentagem de metal segue o mecanismo MvK e a maior porcentagem segue o mecanismo de condensação de espécies acetil.

Palavras-chave: Céria. Etanol. Acetona. Nanocatalisadores. Vacância de oxigênio.

ABSTRACT

ARAUJO, A. F. F. de L. *Behavior CeO₂ catalysts study on ethanol transformation reactions*. 2021. 117f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2021.

In Chapter 1, the synthesis results of nanostructured CeO₂ based catalysts employing the hydrothermal method are shown, using two different Ce precursors and Ag as a dopant. The nanostructured catalysts were characterized by HRTEM, EPR, TPR, UV-vis, among others. The aim is to describe the role of O vacancies in the mechanism in acetone synthesis from ethanol, in order to support the MvK mechanism as one of the steps of this synthesis. In short, the acetone synthesis can be described as following: firstly, acetaldehyde is generated by ethanol oxidative dehydrogenation; then, this aldehyde reacts with the O of the oxide lattice forming acetate species; next, these carboxylate species condense generating acetone; finally, water dissociates on the vacancies and reoxidizes the catalyst. The O abstraction from the oxide lattice is slowest step of the acetone synthesis from acetaldehyde, which is the slowest step of the acetone synthesis from ethanol. The easier the vacancy generation, the higher the rate of the acetone synthesis is. This result is in line with the MvK mechanism. Considering the catalytic behavior of the nanostructured catalysts it can be proposed that the slowest step of the acetone synthesis from ethanol exhibits a redox characteristic. In Chapter 2, CeO₂ catalysts synthesized employing conventional precipitation method are shown. Three different noble metals were impregnated in small percentages in order to verify the effect of the doping of these metals on the redox properties of CeO₂ and to confirm the reaction mechanism for the acetone synthesis from ethanol. These catalysts were characterized by TPR, UV-vis, TPD-ethanol, TPD-CO, among other techniques. Pt was the most promising promoter for the acetone synthesis. From the characterizations results it was found that the catalysts show two Pt species. One very dispersed, for the catalysts with the low metal concentrations (from 0,005 % to 0.02%). The behavior of these catalysts is similar to the oxides, but much more active. The other specie, related to the highest metal percentage (0,2%) might

contain probably PtO or Pt⁰ particles. The 0,2% impregnated Pt catalyst has metallic properties. The TPD-ethanol and the catalytic tests showed that these species follow different mechanisms for the acetone synthesis reaction. The lowest percentage of metal follows the MvK mechanism whereas highest percentage the acetyl species condensation mechanism.

Keywords: Ceria. Ethanol. Acetone. Nanocatalyst. Oxygen vacancy.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Produção total de etanol no Brasil*.....	21
Figura 2 – Etanol e seu potencial uso como molécula plataforma.....	21
Figura 3 – Demanda global de acetona por aplicação.	22
Figura 4 – Dados de importação para a) acetona e b) fenol.....	23
Figura 5 – Consumo mundial de acetona – 2019.....	24
Figura 6 – Dados de Produção e Consumo de Acetona na Europa.	25
Figura 7 – Mecanismos de formação de acetona.....	26
Figura 8 – Reações do etanol sobre CeO_2 e Pd/CeO_2	27
Figura 9 – Produtos da reação de CeO_2 e $AgCeO_2$	28
Figura 10 – Consumo mundial de propeno – Dados de 2019.	29
Figura 11 – Estrutura cristalina cúbica de CeO_2	30
Figura 12 - Estágios de nucleação e crescimento de cristais – Modelo de LaMer.....	36
Figura 13 – Microscopia eletrônica de transmissão (MET) de óxido de cério com diferentes morfologias.	39
Figura 14 – Configuração atômica da célula unitária e das faces (100), (111) e (110) da CeO_2	40
Figura 15 – Diagrama esquemático para a seleção da forma durante o processo de síntese de CeO_2	40
Figura 16 – Conversões de etanol e seletividades dos nanocatalisadores.....	54
Figura 17 – Conversão de etanol e seletividades ao longo do tempo de $AgCeO_2(npl)$	55
Figura 18 – Isotermas de adsorção e dessorção dos catalisadores a) $CeO_2(ncb)$, b) $CeO_2(npl)$ and c) $AgCeO_2(npl)$	58
Figura 19 – Distribuição de tamanho de poros dos catalisadores a) $CeO_2(ncb)$, b) $CeO_2(npl)$ e c) $AgCeO_2(npl)$	59
Figura 20 – Perfil de TPD de CO_2 das amostras.	60
Figura 21 – Micrografias via MET e histograma dos catalisadores.....	61
Figura 22 – Espectro de espalhamento Raman.	62
Figura 23 – Espectros de absorção de UV-vis dos catalisadores nanoestruturados.	64
Figura 24 – Espectro de EPR dos catalisadores reduzidos a 450 °C.....	65
Figura 25 – Deconvolução das curvas de EPR dos catalisadores reduzidos.	66
Figura 26 – Perfis de TPR de H_2 dos catalisadores nanoestruturados.	67
Figura 27 – TPD de etanol do catalisador $AgCeO_2(npl)$	69

Figura 28 – Mecanismo de síntese da acetona a partir do etanol.	70
Figura 29 – Ânion hexanitratocerato.	72
Figura 30 – Estruturas geométricas e eletrônicas dos <i>single atoms</i> , <i>clusters</i> e nanopartículas.	75
Figura 31 – Proposta para os sítios ativos de Pt isolada e clusters de Pt metálica.	77
Figura 32 – Isotermas de adsorção e dessorção dos catalisadores.	88
Figura 33 – Distribuição de tamanho de poros dos catalisadores a) CeO ₂ ; b) CeO ₂ -H ₂ O.	88
Figura 34 – Espectro de espalhamento Raman.	90
Figura 35 – Perfis de TPR de H ₂ dos catalisadores impregnados.	92
Figura 36 – Espectros de absorção de UV-vis a) dos catalisadores impregnados com Pt e b) gráfico de $[F(R)hv]^{1/2}$ em função da energia, método para estimação do <i>band gap</i>	94
Figura 37 – Perfil de TPD de CO dos catalisadores.	96
Figura 38 – Espectros do TPD de isopropanol dos catalisadores CeO ₂ , 0,005% Pt/CeO ₂ e 0,2% Pt/CeO ₂	97
Figura 39 – Espectro do TPD de H ₂ O dos catalisadores* a base de CeO ₂	98
Figura 40 – TPD de etanol da CeO ₂ e dos catalisadores impregnados com Pt.	99
Figura 41 – Seletividades da CeO ₂ e dos catalisadores impregnados com Pt.	101
Figura 42 – Conversão de etanol e seletividades ao longo do tempo para os catalisadores a) 0,005% Pt/CeO ₂ e b) 0,2% Pt/CeO ₂	103
Figura 43 – Difração de Raios-x dos nanocatalisadores.	116

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Estrutura cristalina, formas e tamanhos de diversas amostras de CeO ₂	37
Tabela 2 – Reagentes utilizados no preparo e denominação dos catalisadores resultantes.	46
Tabela 3 – Taxa de consumo de etanol ($-r_{\text{etanol}}$), taxas de formação da acetona (r_{acetona}), acetaldeído ($r_{\text{acetaldeído}}$) e eteno (r_{eteno}) a 400 ° C, taxa de conversão do CO a 450 °C ($-r_{\text{CO}}$) e tempo espacial dos catalisadores para o teste de taxa.	56
Tabela 4 – Áreas específicas (S), áreas superficiais microporosas (S _m) e concentração de Ag no catalisador AgCeO ₂ (npl).....	56
Tabela 5 – Número de sítios básicos fracos e médios (B _{f+m}) e sítios básicos fortes (B _f), taxas de formação de propeno (r_{prop}) e acetona (r_{acet}) para a conversão do isopropanol, consumo de H ₂ no primeiro pico do TPR, energia de <i>band gap</i> (E _g) e área do EPR relacionada à concentração de vacâncias (A).	60
Tabela 6 – Nomenclatura dos catalisadores impregnados.	81
Tabela 7 – Área específica (A _{BET}), área de microporos (A _{microp}), área externa (A _{ext}), volume médio de poros (V _{poro}) e diâmetro médio de poros (D _{poro}) da CeO ₂	87
Tabela 8 – Área específica (A _{BET}) dos catalisadores impregnados de CeO ₂	89
Tabela 9 – Temperatura de redução e consumo de H ₂ durante os experimentos de TPR e energia de <i>band gap</i> (E _g).	93
Tabela 10 – Número de mols de CO ₂ (n _{CO2}), quantidade de acetona (M _{Acet}), quantidade de propeno (M _{Prop}) e quantidade de H ₂ (H) obtidos a partir dos TPDs.	96
Tabela 11 – Massas utilizadas nos catalisadores impregnados.	116

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

ACH	Acetona cianoidrina
BPA	Bisfenol-A
Conab	Companhia Nacional de Abastecimento
cus	Sítios coordenados insaturados (<i>coordinatively unsaturated sites</i>).
DFT	Teoria do Funcional de Densidade (<i>Density Functional Theory</i>)
EPR	Ressonância Paramagnética de Elétrons
FFT	Transformada rápida de Fourier (<i>fast Fourier transform</i>)
FID	Detector de ionização de chama (Flame ionization detector)
HRTEM	Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução (high-resolution transmission electron microscopy)
ICIS	Independent Commodity Intelligence Services
ICP-OES	Espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (<i>Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry</i>)
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
MIBK	Metil isobutil cetona
MMA	Metacrilato de metila
MvK	Mars van Krevelen
ncb	nanocubo
npl	nanopoliedro
PC	Policarbonato
PM	Metal precioso (precious metal)
<i>rls</i>	Passo limitante da taxa (<i>rate limiting step</i>)

RWGS	Reação Reversa de Deslocamento da Água (<i>Reverse Water Gas-Shift</i>)
SKM	Schuster-Kubelka-Munk
TCD	Detector de condutividade térmica (<i>Thermal Conductivity Detector</i>)
TPD	Dessorção a Temperatura Programada (<i>Temperature Program Dessorption</i>)
TPR	Redução a Temperatura Programada (<i>Temperature Program Reduction</i>)
TSE	Efeito de Resistência sob Tensão (<i>Tensile Strength Effect</i>)
UV-vis	Espectrofotometria de Reflectância Difusa na região do UV-visível
WGS	Reação modelo de deslocamento gás-água (<i>Water Gas-Shift</i>)
XAS	Espectroscopia de absorção de raios X (<i>X-Ray Absorption Spectroscopy</i>)

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO	18
ESTUDO DO MECANISMO DA SÍNTESE DA ACETONA A PARTIR DO ETANOL EM CeO ₂ NANOESTRUTURADA – DOPAGEM E A INFLUÊNCIA DAS VACÂNCIAS	20
1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	20
1.1 O etanol	20
1.2 Importância da acetona.....	21
1.3 Produção de acetona a partir do etanol incluindo o uso catalisadores à base de CeO ₂	25
1.4 Acetona como intermediária da síntese do propeno	29
1.5 O óxido de cério.....	30
1.6 Nanotecnologia e Catálise	32
1.7 Síntese dos nanocristais	33
1.7.1 <u>Síntese Hidrotérmica</u>	34
1.7.1.1 Mecanismos de crescimento dos cristais	35
1.7.1.2 Influência das condições de preparo	36
1.8 Óxido de Cério (CeO₂) nanoestruturado	37
1.8.1 <u>Interferência dos precursores de cério na síntese de CeO₂</u>	41
1.8.2 <u>Estabilidade das nanoestruturas</u>	43
1.9 Dopagem de CeO₂ e formação de vacâncias	43
2 OBJETIVO	45
2.1 Objetivos específicos	45
3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	46
3.1 Preparo dos catalisadores CeO₂ e AgCeO₂ nanoestruturados	46
3.2 Caracterizações	47
3.2.1 <u>Caracterização Textural</u>	47
3.2.2 <u>Análise Química</u>	47
3.2.3 <u>Dessorção a Temperatura Programada de CO₂ (TPD de CO₂)</u>	47
3.2.4 <u>Reação de decomposição do isopropanol</u>	48

3.2.5	<u>Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)</u>	48
3.2.6	<u>Espectroscopia de Espalhamento Raman</u>	49
3.2.7	<u>Espectrofotometria de Reflectância Difusa na região do UV-visível (UV-vis)</u>	49
3.2.8	<u>Ressonância Paramagnética de Elétrons (EPR)</u>	50
3.2.9	<u>Redução a Temperatura Programada (TPR)</u>	50
3.2.10	<u>Dessorção a Temperatura Programada de etanol (TPD de etanol)</u>	50
3.2.11	<u>Reação modelo de deslocamento gás-água (WGS)</u>	51
3.3	Avaliação catalítica	52
4	RESULTADOS	54
	CONCLUSÕES	73
	VERIFICAÇÃO DO MECANISMO PROPOSTO PARA A SÍNTESE DA ACETONA A PARTIR DO ETANOL ATRAVÉS DA DOPAGEM DE CeO₂ COM METAIS DE TRANSIÇÃO (Ag, Pt e Pd)	74
5	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	74
5.1	Dopagem de catalisadores	74
5.2	Óxido de cério dopado com metais nobres	76
5.3	Reação de oxidação utilizando óxidos	76
6	OBJETIVO	79
6.1	Objetivos específicos	79
7	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	80
7.1	Síntese dos catalisadores de CeO₂	80
7.2	Caracterizações	81
7.2.1	<u>Caracterização Textural</u>	81
7.2.2	<u>Espectrofotometria de Reflectância Difusa na região do UV-visível (UV-vis)</u>	81
7.2.3	<u>Espectroscopia de Espalhamento Raman</u>	82
7.2.4	<u>Dessorção a Temperatura Programada de CO (TPD de CO)</u>	82
7.2.5	<u>Redução a Temperatura Programada (TPR)</u>	83
7.2.6	<u>Dessorção a Temperatura Programada de isopropanol (TPD de isopropanol)</u>	83
7.2.7	<u>Dessorção a Temperatura Programada de H₂O (TPD de H₂O)</u>	84
7.2.8	<u>Dessorção a Temperatura Programada de etanol (TPD de etanol)</u>	84
7.3	Avaliação catalítica	85

8	RESULTADOS	87
	CONCLUSÕES	104
	CONSIDERAÇÕES FINAIS E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.	105
	REFERENCIAS	107
	APÊNDICE – Dados Complementares	116

INTRODUÇÃO

A frequente preocupação com as condições ambientais e com o esgotamento dos combustíveis fósseis tem contribuído para o aumento da busca por fontes de energia limpa e com menor emissão possível de dióxido de carbono. Neste contexto podemos destacar o etanol, que além de reunir as características de interesse é também uma fonte de energia renovável.

O Brasil ocupa uma posição de destaque quando se trata da produção de etanol, colocando-se entre os maiores produtores do mundo, a partir da cana-de-açúcar. Os Estados Unidos e o Brasil detêm cerca de 70% da produção mundial deste álcool (JARDINE; BARROS, 2021). Dados da Companhia Nacional de Abastecimento (Conab) afirmam que na safra de 2019/2020 o Brasil alcançou a maior produção de etanol da história, com um total de 35,6 bilhões de litros de etanol provenientes da cana-de-açúcar e do milho (CONAB - COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO, 2020). Além disso, este álcool tem um potencial uso como molécula plataforma. Diversos produtos químicos *drop-in* podem ser sintetizados em processos em uma única etapa a partir do etanol, empregando catalisadores multifuncionais (BRONSATO *et al.*, 2020), como, por exemplo, a acetona.

A acetona é um importante produto químico amplamente utilizado na síntese de medicamentos e polímeros. Sua maior aplicação é na fabricação de acetona cianidrina (ACH), que é o precursor do metacrilato de metila (MMA) e do ácido metacrílico. Essa cetona também costuma ser empregada na produção de bisfenol-A (BPA), policarbonato e na síntese de muitos outros produtos químicos, como por exemplo, metil isobutil cetona (MIBK), isoforona e diacetona álcool/hexilenoglicol, entre outros (ICIS - INDEPENDENT COMMODITY INTELLIGENCE SERVICES, 2020).

Atualmente, a acetona é produzida, principalmente, pelo processo do cumeno, a partir de benzeno e propileno. Essa síntese gera não apenas acetona, mas também fenol (0,62 tonelada desta cetona por tonelada de fenol). Assim, a produção de acetona e fenol por esse processo, depende das condições de mercado de ambos os produtos.

A acetona é o principal intermediário das sínteses de propeno e isobuteno a partir do etanol (MATHEUS *et al.*, 2018; ZONETTI *et al.*, 2019), que são produtos químicos muito importantes, e podem ser sintetizados em apenas uma etapa empregando catalisadores multifuncionais.

De acordo com a literatura, a síntese de acetona a partir do etanol é tecnicamente viável (IDRISS; SEEBAUER, 2000; MURTHY *et al.*, 1988; NAKAJIMA *et al.*, 1989; NAKAJIMA; YAMAGUCHI; TANABE, 1987; NISHIGUCHI *et al.*, 2005; RYBAK *et al.*, 2011).

Essa síntese também gera CO₂ e H₂ (vide Reação 1). Estes compostos podem reagir e gerar CH₄, DME, metanol, etc. Diferentes materiais catalíticos foram empregados nessa síntese, por exemplo: ZnO-CaO (NAKAJIMA; YAMAGUCHI; TANABE, 1987), Fe₂O₃-ZnO (SREERAMA MURTHY *et al.*, 1988), CuO/CeO₂ (NISHIGUCHI *et al.*, 2005), AgCeO₂ (LIMA *et al.*, 2017), Zn_xZr_{1-x}O_{2-y} (SILVA-CALPA *et al.*, 2017), Cu/ZnO/Al₂O₃, ZrO₂ (RODRIGUES *et al.*, 2013) e outros. Porém não há um consenso com relação ao mecanismo seguido e nem ao catalisador utilizado para a reação de síntese da acetona a partir do etanol.



O óxido de cério pode ser sintetizado de acordo com diversas morfologias: filmes finos, nanocubos, nanobastões, nanoesferas, nanooctaedros, dentre outras (CHEN *et al.*, 2013; HUANG *et al.*, 2005; MIAO *et al.*, 2005; PORQUERAS *et al.*, 2003). Sabe-se que o tipo de plano da superfície cristalográfica muda com a morfologia do óxido. Além disso, a energia relacionada à formação de vacâncias de oxigênio da CeO₂ é fortemente afetada pelos planos cristalinos da superfície. Assim, quando a formação de vacâncias de O é relevante (mecanismo redox), a morfologia do CeO₂ pode impactar diretamente na atividade catalítica.

Além disso, de acordo com Chang *et al.* (2012), adicionando Ag ao óxido de CeO₂ nanoestruturado, a redutibilidade desse óxido é melhorada, ou seja, é mais fácil de se gerar vacâncias de oxigênio. Os autores observaram que a Ag melhora a redução da superfície do CeO₂ promovendo a oxidação do CO.

Com esse cenário, através de diversas técnicas buscou-se avaliar a influência das vacâncias, geradas a partir da dopagem com metais nobres e da mudança de morfologia de nanoestruturas, no comportamento da reação de síntese da acetona a partir do etanol. No Capítulo 1 é apresentado um estudo do mecanismo dessa reação, utilizando catalisadores de óxido de cério nanoestruturados dopados com Ag. Já o Capítulo 2 aborda a interpretação do comportamento catalítico de sistemas tendo como referência o mecanismo proposto no Capítulo 1 e a discussão da aplicação de baixos teores de Ag e de outros metais nobres (Pt e Pd) em óxido de cério *bulk*, considerando espécies muito dispersas.

ESTUDO DO MECANISMO DA SÍNTESE DA ACETONA A PARTIR DO ETANOL EM CeO_2 NANOESTRUTURADA – DOPAGEM E A INFLUÊNCIA DAS VACÂNCIAS

1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.1 O etanol

A crescente preocupação com as questões ambientais, e com o possível esgotamento das fontes de petróleo, tem gerado nas indústrias um interesse por processos sustentáveis. De forma a substituir a matriz energética fóssil por uma renovável, a biomassa vem sendo utilizada como uma importante matéria-prima em diversos processos na indústria, por ser uma fonte de energia limpa. O etanol é o principal produto obtido a partir da biomassa e tem grande importância como fonte de energia, podendo ser obtido a partir de diversas origens (bagaço da cana-de-açúcar, milho, mandioca, beterraba, etc).

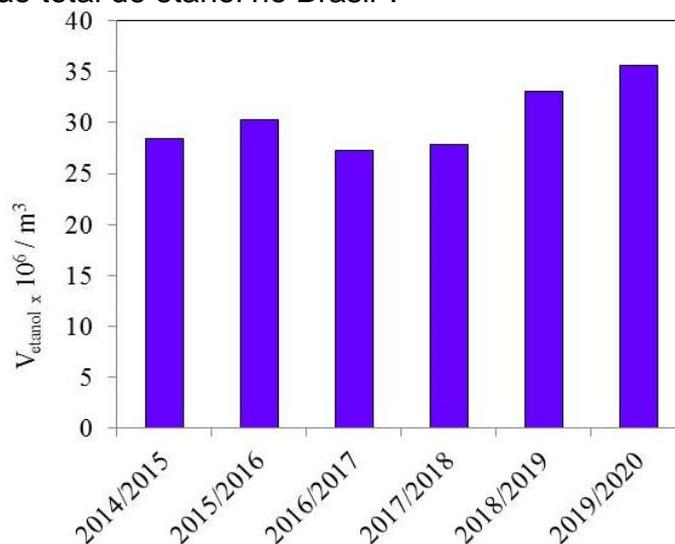
O conjunto de processos que utiliza álcool etílico (etanol) para se produzir outros produtos é chamado de álcoolquímica e este segmento tem ganhado força dentro da indústria, onde o etanol pode vir a substituir parte dos produtos da petroquímica onde este álcool pode ser usado.

Desde a criação do Programa Proálcool, quando o governo brasileiro investiu na produção de combustíveis derivados de biomassa, o etanol vem sendo utilizado como combustível ou como aditivo da gasolina. A partir da década de 80 o consumo de bioetanol como combustível vem aumentando significativamente (GALLO; BUENO; SCHUCHARDT, 2014).

O Brasil atualmente é o segundo maior produtor de etanol do mundo, estando atrás apenas dos Estados Unidos, e detém cerca de 30% da produção mundial de etanol, tendo produzido mais de 35 milhões de m^3 de etanol total na safra de 2019/2020, conforme mostrado na Figura 1.

De fato, o etanol se destaca pelo seu potencial uso como molécula plataforma por gerar produtos e intermediários tipo “drop in”, ou seja, que possuem as mesmas propriedades dos seus equivalentes fósseis, com uso bem estabelecido na indústria química em uma única etapa reacional quando catalisadores multifuncionais são empregados (BOZELL; PETERSEN, 2010), como mostrado na Figura 2.

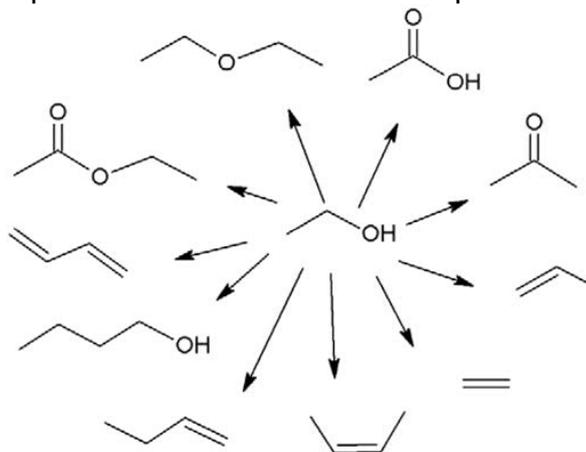
Figura 1 – Produção total de etanol no Brasil*.



* Dados relativos à produção total de etanol, ou seja, etanol hidratado e etanol anidro entre a safra 2014/2015 e a safra 2019/2020.

Fonte: UNICA, ALCOPAR, BIOSUL, SIAMIG, SINDALCOOL, SIFAEG, SINDAAF, SUDES e MAPA. (Adaptado de UNICA, 2021).

Figura 2 – Etanol e seu potencial uso como molécula plataforma.



Fonte: Adaptado de MATHEUS *et al.*, 2018.

Um exemplo interessante neste contexto é a síntese de acetona a partir de etanol (Reação 1) onde é possível observar que além de acetona, são gerados também CO_2 e H_2 .



1.2 Importância da acetona

A acetona é um importante solvente, sendo muito utilizada pela indústria química na síntese de fármacos e polímeros. A mais significativa aplicação industrial da acetona é a fabricação do precursor para a síntese de metacrilato de metila (MMA), do bisfenol-A (BPA) e de ácido metacrílico, conforme mostrado na Figura 3.

Figura 3 – Demanda global de acetona por aplicação.



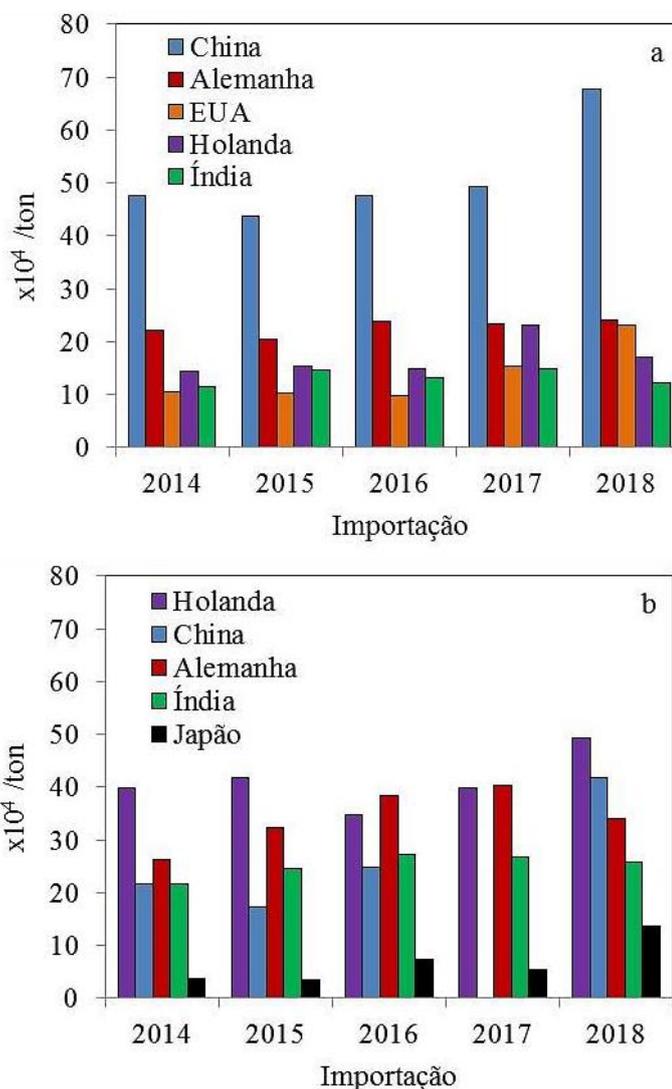
Legenda: Dados de 2020.

Fonte: Adaptado de MERCHANT RESEARCH AND CONSULTING LTD., 2020.

A acetona atualmente é produzida como subproduto via processo do cumeno, onde o fenol é gerado como produto principal (para cada tonelada de fenol produzido, 0,62 tonelada de acetona é obtida). A produção de acetona como subproduto torna este processo menos interessante uma vez que a demanda destes compostos no mercado não apresenta o mesmo volume sintetizado (ICIS - INDEPENDENT COMMODITY INTELLIGENCE SERVICES, 2020).

A Figura 4 apresenta os dados dos 5 países com maior volume de importação de acetona e fenol no mundo. Pode-se notar que a demanda, de modo geral, para fenol é ligeiramente superior à da acetona, com exceção do caso China. (TRADE MAP, 2019). Isto possivelmente ocorre devido à expansão, naquele país, da síntese do bisfenol-A (BPA). Este composto é usado na produção de policarbonatos que são empregados nas indústrias de construção, automotiva e eletrônica e que, mais recentemente, tem apresentado grande crescimento na China.

Figura 4 – Dados de importação para a) acetona e b) fenol.



Legenda: Dados coletados durante o período entre 2014 e 2018 para os cinco maiores países importadores do mundo de acetona e fenol.

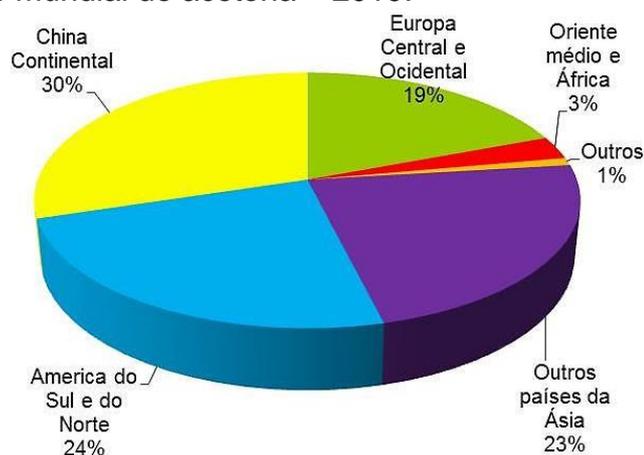
Fonte: Adaptado de TRADE MAP, 2019.

A expectativa é de que a demanda por aplicações da acetona como solvente deve crescer a uma taxa média de 2,7% ao ano nos próximos anos, conforme dados do IHS Markit (2020). Os principais impulsionadores do mercado de acetona, como visto anteriormente, são a demanda crescente por MMA e BPA na indústria eletrônica, automotiva e de construção civil. Assim, a obtenção da acetona de forma independente se faz necessária, já que a produção a partir do processo tradicional não suportará a demanda futura.

O consumo mundial de acetona, em 2019, é apresentado na Figura 5 (IHS MARKIT, 2020). A China continental responde por 30% do consumo de acetona, seguida pelas

Américas de Sul e do Norte e pelos outros países da Ásia com 24% aproximadamente. A Europa é responsável por 19%, enquanto o Oriente médio e África por 3% e os outros países correspondem ao restante do consumo.

Figura 5 – Consumo mundial de acetona – 2019.



Fonte: Adaptado de IHS MARKIT, 2020.

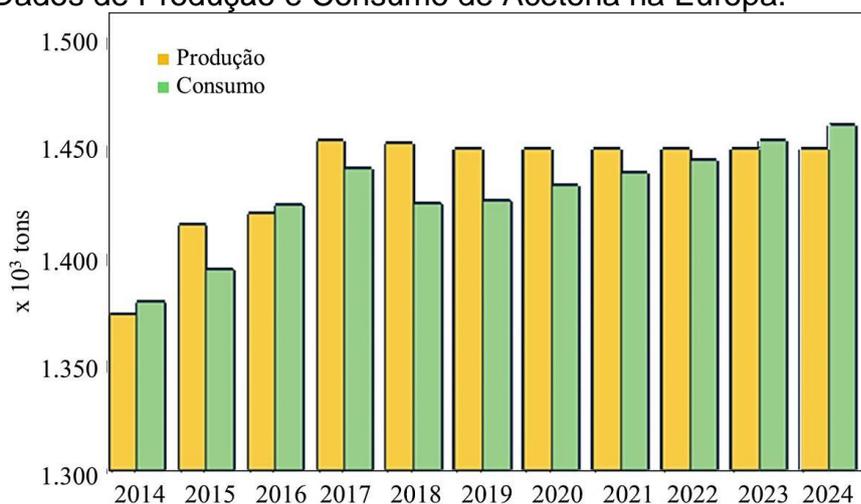
A INEOS Phenol é a empresa com maior produção de fenol e acetona no mundo. A manufatura global desta empresa representa cerca de três vezes o tamanho do próximo maior produtor. Com capacidade nominal de 1,87 milhões de toneladas por ano para o fenol e 1,16 milhões de toneladas por ano para a acetona, a INEOS Phenol é o único fabricante de fenol e acetona com unidades de produção na Europa (Bélgica, Alemanha e Suíça) e na América do Norte (Estados Unidos) (INEOS PHENOL, 2020). A Shell Chemicals LP é outra importante empresa produtora de acetona a nível mundial, com plantas localizadas nos Estados Unidos e capacidade de cerca de 400 mil toneladas por ano (SHELL CHEMICALS LP, 2020).

No Brasil os produtores de acetona são a Rhodia (SP) e a Quiminvest (RJ). A planta de fenol, e conseqüentemente de acetona da Rhodia, tem a capacidade de abastecer todo o mercado de fenol não só do Brasil como da América do Sul (RHODIA POLIAMIDA E ESPECIALIDADES LTDA, 2020).

A produção automotiva mundial esteve em crise ao longo de 2019, o que impactou fortemente a demanda por fenol e acetona. A desaceleração automotiva impacta fortemente a produção de acetona, já que os maiores derivados deste produto, como o MMA e o policarbonato (PC) são diretamente afetados pela desaceleração do setor automotivo. Em 2020 a produção de acetona nos EUA foi reduzida em meio ao contínuo excesso de oferta e à menor demanda pelo fenol. Na Europa os setores de construção e automotivos também

são os principais mercados para acetona, que inclui as resinas epóxi, o BPA e o MMA. A Figura 6 mostra os dados de produção e consumo de acetona a partir de 2014 e faz uma previsão até 2024, onde é possível verificar que a demanda está significativamente abaixo da capacidade de produção, que é de 1,6 milhões de toneladas/ano (UNITED NATIONS ENVIRONMENT PROGRAMME, 2020).

Figura 6 – Dados de Produção e Consumo de Acetona na Europa.



Fonte: ICIS - Independent Commodity Intelligence Services (Adaptado de UNITED NATIONS ENVIRONMENT PROGRAMME, 2020).

1.3 Produção de acetona a partir do etanol incluindo o uso catalisadores à base de CeO_2

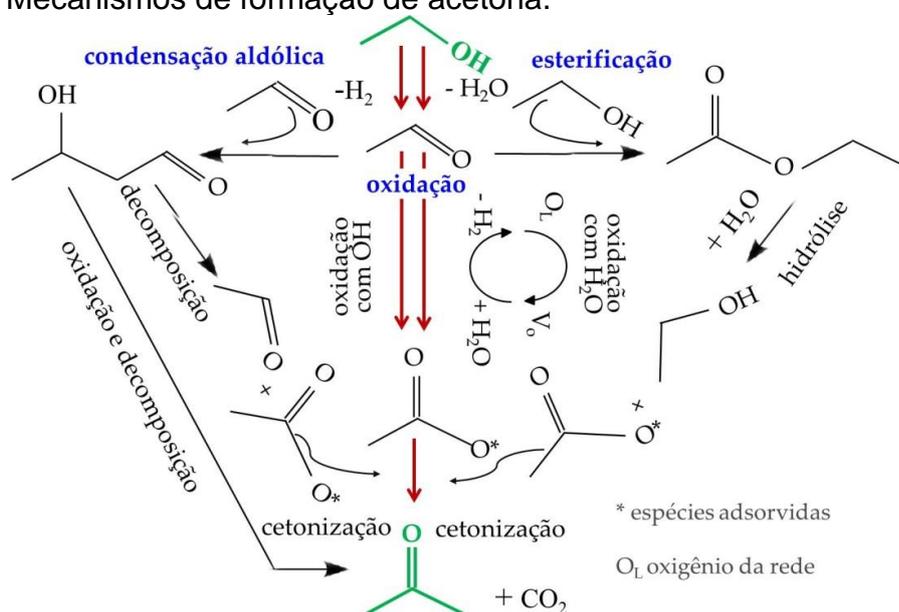
A acetona pode ser obtida a partir do etanol e a literatura científica a respeito desta síntese evidencia a sua viabilidade técnica (LIMA et al., 2017; YEE; MORRISON; IDRIS, 1999).

Os primeiros estudos relacionados à síntese da acetona a partir do etanol foram realizados pelo grupo de Tanabe (NAKAJIMA *et al.*, 1989; NAKAJIMA; YAMAGUCHI; TANABE, 1987). Empregando os catalisadores ZnFe_2O_4 e ZnO-CaO , eles propuseram que o acetaldeído é obtido pela desidrogenação do etanol. Depois disso, esse aldeído é oxidado por hidroxilas superficiais, gerando espécies de acetato, que então condensam formando a acetona. Eles também sugeriram que a oxidação do acetaldeído é a etapa mais lenta (rls) da síntese de acetona. Iwamoto *et al.* (2014) estudando a síntese de propeno a partir do

etanol, empregando $\text{Sc}/\text{In}_2\text{O}_3$, também propôs esse mesmo mecanismo para a geração de acetona.

Posteriormente, Hayashi *et al.* (2014) sugeriram outro mecanismo empregando Y_2O_3 - CeO_2 , que pode ser descrito da seguinte forma: inicialmente, o acetaldeído é formado via desidrogenação e condensa formando o acetato de etila; depois, este éster é hidrolisado em espécies etanol e acetato (adsorvido); finalmente, o último condensa e gera acetona, conforme exemplificado na Figura 7. Recentemente, Gonzalez *et al.* (2019) empregando $\text{Cu}/\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ propuseram um mecanismo semelhante.

Figura 7 – Mecanismos de formação de acetona.



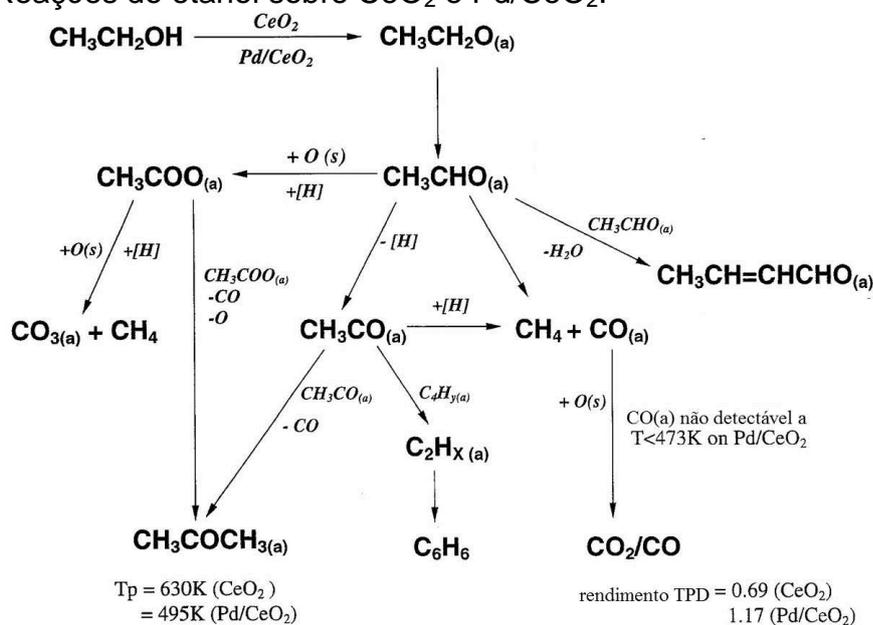
Fonte: O autor, 2021.

No final dos anos 80, Murthy *et al.* (1988) empregando catalisador à base de Fe propuseram o seguinte mecanismo: primeiro, o etanol é desidrogenado em acetaldeído; a seguir, esse aldeído sofre uma condensação aldólica, gerando acetaldol (3-hidroxi-butiraldeído); depois, este composto é então desidrogenado e decomposto, gerando ácido acético e acetaldeído ou acetona e ácido fórmico; finalmente, o ácido acético é cetonizado formando acetona (Figura 7). Nishiguchi *et al.* (2005), empregando CuO/CeO_2 , também propuseram a condensação de acetaldeído gerando acetaldol. Nesse caso, foi sugerido que o acetaldol é oxidado e decomposto, produzindo acetona, CO_2 e H_2 . O agente oxidante é o O da rede de CeO_2 . Recentemente, Liu *et al.* (2017) estudando a síntese de isobuteno a partir do etanol, empregando o catalisador $\text{Cr}_x\text{Zn}_y\text{Zr}_z\text{O}_n$, propuseram que a

geração de acetona, uma das espécies intermediárias dessa síntese, também ocorra através da decomposição do acetaldo.

A Figura 8 sintetiza as reações observadas por Yee *et al.* (1999) em seu trabalho utilizando CeO_2 e 1%Pd/ CeO_2 onde foi possível obter acetona a partir do etanol. A acetona foi provavelmente sintetizada a partir de dois mecanismos distintos, um no óxido puro e outro no óxido com adição de Pd. Após a formação do acetaldeído, na presença do Pd as espécies acetil são geradas e condensadas formando acetona; já quando CeO_2 é utilizada o acetaldeído é oxidado a acetato, e esses acetatos são então acoplados formando acetona através do processo de cetonização.

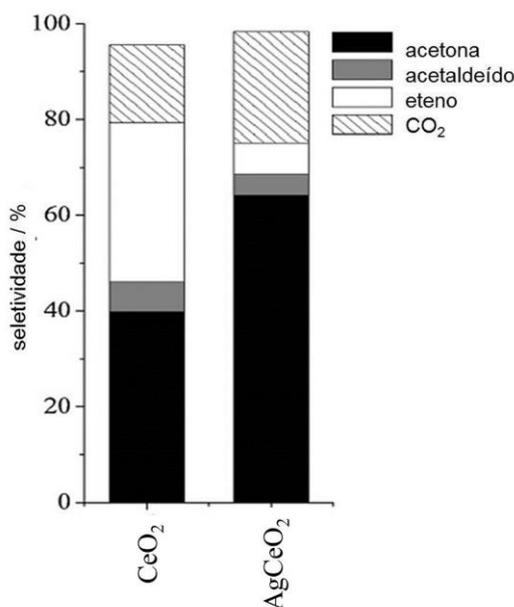
Figura 8 – Reações do etanol sobre CeO_2 e Pd/ CeO_2 .



Fonte: Adaptado de YEE; MORRISON; IDRIS, 1999.

Lima *et al.* (2017) mostraram que é possível aumentar de 30% para 60% a seletividade de acetona a partir do etanol, com a adição de uma pequena porcentagem de Ag na composição da CeO_2 preparada por coprecipitação (Figura 9). Ou autores mostraram que o mecanismo desta síntese envolve diversas etapas. Inicialmente, o acetaldeído é gerado via desidrogenação, a seguir é oxidado a acetato. Por sua vez, as espécies acetato se condensam, gerando acetona, de acordo com o modelo proposto na Figura 7. Foi verificado que a etapa mais lenta deste sistema é a redox, ou seja, a oxidação do acetaldeído. Esta ocorre pelo mecanismo de Mars van Krevelen e envolve o consumo de oxigênio da rede da céria. Vale destacar que o agente oxidante é a água. Esta se dissocia nas vacâncias da céria e reoxida o catalisador, fechando o ciclo catalítico.

Figura 9 – Produtos da reação de CeO_2 e AgCeO_2 .



Legenda: Seletividades para acetona, acetaldeído, eteno e CO_2 de CeO_2 e AgCeO_2 em isoconversão (30%). A composição de gases, vazão e temperatura foram $\text{N}_2:\text{H}_2\text{O}:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 91:8:1$ mol% e $400\text{ }^\circ\text{C}$, respectivamente.

Fonte: Adaptado de LIMA *et al.*, 2017.

Silva-Calpa *et al.* (2017) e Rodrigues *et al.* (2013), empregando ZnZrO_2 e $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3+\text{ZrO}_2$, respectivamente, e mais recentemente Rorrer *et al.* (2019), analisando a síntese de isobuteno a partir do etanol empregando o $\text{Zn}_x\text{Zr}_y\text{O}_z$, propuseram um mecanismo semelhante ao mencionado anteriormente.

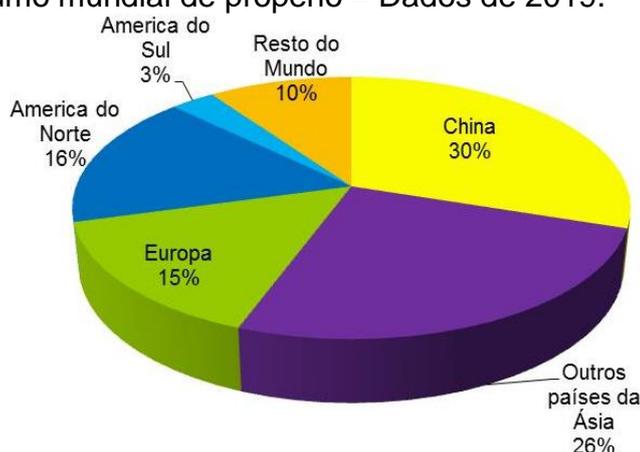
De acordo com o texto acima, a maioria dos mecanismos propostos para a obtenção de acetona, apresentam o primeiro passo (formação do acetaldeído) e o último (cetonização dos acetatos) praticamente idênticos. As diferenças observadas entre os mecanismos propostos estão relacionadas à geração de espécies de acetato ou ácido acético a partir do acetaldeído. Sem dúvida, qualquer mecanismo depende das propriedades físico-químicas dos catalisadores. No caso de sistemas que mostram propriedades redox, o mecanismo MvK pode ser o mais adequado.

1.4 Acetona como intermediária da síntese do propeno

A acetona é intermediária da reação de síntese do propeno a partir do etanol, (MATHEUS *et al.*, 2018), um processo de grande interesse, já que quando a acetona é obtida via etanol, esta pode ser considerada como uma matéria-prima renovável para a obtenção do propeno, um dos mais importantes intermediários químicos.

O propeno é a segunda *commodity* petroquímica mais importante. É empregado na síntese de muitos produtos químicos, tais como óxido de propileno, cumeno, ácido acrílico e acrilonitrila assim como de diversos álcoois importantes como o n-butanol, isobutanol, butanodiol e isopropanol. O propeno é obtido como subproduto do craqueamento a vapor de matérias-primas líquidas, como a nafta e o gás liquefeito de petróleo (GLP), em unidades de craqueamento catalítico em leito fluidizado (FCC) nas refinarias. Outras fontes de propeno são a desidrogenação do propano (ZHANG *et al.*, 2020) e a metátase (IWAMOTO, 2015). Sua crescente demanda e a preocupação com as questões ambientais são incentivos para o desenvolvimento de novos processos sustentáveis na produção de propeno. A Figura 10 mostra os dados de consumo de propeno em todo mundo em 2019. O consumo varia dependendo da região e da capacidade de desenvolvimento de produtos.

Figura 10 – Consumo mundial de propeno – Dados de 2019.



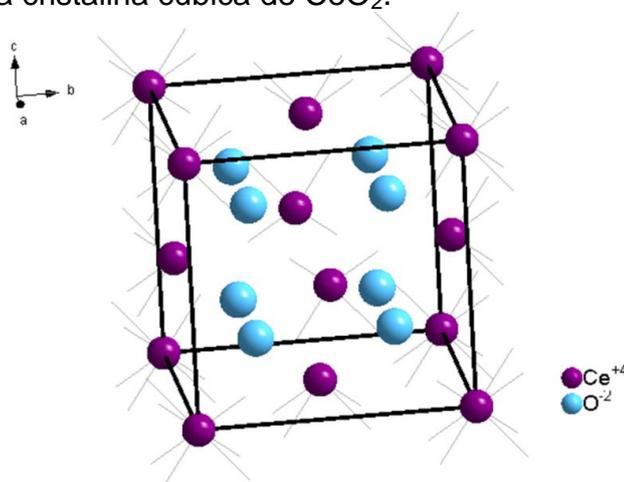
Fonte: Adaptado de IHS MARKIT, 2019.

1.5 O óxido de cério

O cério (Ce) é um elemento químico metálico de transição interna, pertencente ao grupo dos lantanídeos e, portanto, ao grupo das terras raras. Possui configuração eletrônica $[\text{Xe}]4f^15d^16s^2$ e se caracteriza por possuir dois estados de oxidação, o tetravalente (Ce^{4+}) e o trivalente (Ce^{3+}), sendo este último o mais estável, embora o tetravalente também seja estável por possuir configuração eletrônica semelhante a do gás nobre ($[\text{Xe}]4f^0$).

O óxido de cério mais estável possui estrutura cúbica tipo fluorítica, grupo espacial Fm3m em uma ampla faixa de temperatura, que se estende da temperatura ambiente até a temperatura de fusão. Na Figura 11 encontra-se uma ilustração da estrutura cristalina da CeO_2 (ICSD: 186493) onde os cátions Ce^{4+} são coordenados por oito ânions O^{2-} equivalentes, e cada O^{2-} é coordenado por sua vez por um tetraedro de íons Ce^{4+} . Outro composto possível para o óxido de cério é o hexagonal (Ce_2O_3 - grupo espacial P3m1). Possui parâmetro de rede $a_0 = 0,5411$ nm à temperatura ambiente e coloração amarelo claro, sendo um isolante. (ACKLAND; COEY, 2018).

Figura 11 – Estrutura cristalina cúbica de CeO_2 .



Legenda: Os cátions Ce (roxo) estão localizados nos cantos e centros das faces de um cubo, e os ânions O (azuis) estão posicionados no centro do cubo de cério tetraédrico. Representação obtida através do *Diamond Versão 4.6.5 (Demonstration Version)*.

Fonte: O autor, 2021.

Como um dos mais importantes óxidos de terras-raras conhecido, o óxido de cério, ou céria (CeO_2), se destaca pela sua capacidade de armazenamento de oxigênio, alta estabilidade térmica, propriedades ópticas, condutividade elétrica e difusividade

(TROVARELLI, 2005), que resultam em relevantes aplicações tecnológicas. Algumas destas propriedades contribuem para que este óxido seja amplamente utilizado em catálise, tanto como um catalisador quanto como suporte ativo para metais nobres, como no caso da reação de deslocamento gás-água (WGS) (ZHU *et al.*, 2004), nos catalisadores de três vias para exaustão automotiva (FERNANDES *et al.*, 2008), nas células a combustível e na produção e purificação de hidrogênio (LIMA *et al.*, 2008). Estas aplicações são atribuídas principalmente à habilidade deste material em armazenar e liberar o oxigênio, por meio de uma reação redox rápida e reversível, enquanto na sua rede fluorítica ocorrem alternâncias entre os íons Ce^{3+} e Ce^{4+} (TROVARELLI, 1996).

O oxigênio da superfície da céria atua como um forte oxidante, criando assim vazios na estrutura chamados de vacâncias, quando os produtos da reação de oxidação são desorvidos. A mobilidade do íon oxigênio, na rede da céria, está associada ao tamanho, dispersão e abundância de defeitos e de vacâncias (ZHANG *et al.*, 2009). As vacâncias de oxigênio são os defeitos dominantes na estrutura da céria, e são resultados da diminuição da quantidade de oxigênio em sua estrutura, já que este defeito tende a aumentar a proporção de íons Ce^{3+} para manter a estrutura eletricamente neutra (LAWRENCE *et al.*, 2011). Vacâncias em CeO_2 ocorrem principalmente nos planos de oxigênio, e o material não estequiométrico exibe boa condutividade aniônica. Durante a reação um oxidante em fase gasosa é introduzido na alimentação para reoxidar a superfície, preenchendo as vacâncias de oxigênio. Na maioria dos casos, a reoxidação da superfície é muito rápida e, portanto, a etapa limitante é a reação de redução da superfície. Caso o oxigênio seja muito fácil de ser removido da camada superficial do óxido, pode se tornar difícil a reoxidação deste óxido (MCFARLAND; METIU, 2013). Assim, para entender o mecanismo da reação e o papel da céria, é de grande importância compreender a função das vacâncias de oxigênio e seu papel na reação a ser estudada.

Com o intuito de melhorar a atividade catalítica da céria, pequenas quantidades de um metal podem ser adicionadas durante o preparo, realizando assim uma dopagem. A função de um dopante é romper as ligações químicas que existem na superfície do óxido dopado, fazendo com que o metal dopante, ou os átomos de oxigênio próximos a ele, participem da reação química, ao invés do óxido de origem. Quando o dopante, em seu óxido estável, possui valência menor do que o cátion que ele substitui no óxido, este é chamado de dopante de baixa valência, e possui uma característica muito interessante, que é de ativar os átomos de oxigênio que estão próximos a eles e os tornar mais reativos. Por isso, os óxidos dopados tendem a ser um oxidante melhor do que um óxido não dopado, promovendo a primeira etapa do mecanismo de oxidação catalítica de Mars van Krevelen (MCFARLAND; METIU, 2013).

1.6 Nanotecnologia e Catálise

A definição de nanotecnologia vem do uso ou manipulação de materiais, dispositivos e sistemas a partir do controle da matéria em escala nanométrica, assim como a exploração de novas propriedades e fenômenos desenvolvidos nesta escala (RAO; MÜLLER; CHEETHAM, 2004). Os conhecimentos envolvendo a nanotecnologia têm crescido de forma intensa por causa do aumento dos métodos de síntese disponíveis assim como das ferramentas de caracterização e manipulação de padrões de nanoestruturas destes materiais, gerando novos conceitos voltados para a área de materiais e as ciências relacionadas a este assunto.

Os nanomateriais são substâncias químicas cujas partículas possuem tamanho entre 1 e 100 nm ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$) em pelo menos uma de suas dimensões físicas. Devido à maior área específica por volume, estes materiais em escala nanométrica apresentam propriedades físico-químicas especiais e diferem daquelas observadas em maior escala, fazendo com que estes tenham aplicações entre os mais diversificados campos como a mecânica, a óptica, a elétrica e eletrônica, a magnética, a cerâmica, a química e bioquímica e em especial a catálise. Como exemplo de nanoestruturas individuais têm-se os nanocristais, *clusters*, nanofios, pontos quânticos e ainda os nanotubos, enquanto o arranjo destas nanoestruturas em conjunto podem formar matrizes, superredes, e empilhamento das nanoestruturas individuais (RAO; CHEETHAM, 2001; RAO; MÜLLER; CHEETHAM, 2004). O controle adequado das propriedades das nanoestruturas pode levar a novos dispositivos e tecnologias.

As partículas em tamanho reduzido são extremamente importantes no âmbito da catálise, o que estimula o desenvolvimento de preparações de nanomateriais, bem como o desenvolvimento de novas ferramentas de caracterização. O desempenho de um catalisador pode ser sensível ao tamanho das partículas devido à superfície de sua estrutura e às propriedades eletrônicas que podem mudar drasticamente nesta faixa de tamanho. Quando as partículas possuem tamanho variando entre 1 e 50 nm elas apresentam propriedades físicas e químicas intermediárias entre os átomos que as compõem e o material mássico (*bulk*).

Diferentes morfologias normalmente exibem diferentes estruturas e podem expor diferentes planos ativos. Os tamanhos, estruturas superficiais e interações interpartículas podem determinar algumas propriedades únicas para melhorar o desempenho de nanomateriais, e de forma a se obter o material desejado é necessário investigar e dominar

a síntese destas estruturas (GOGOTSI, 2006). O preparo dos nanomateriais inclui o controle efetivo do processo de síntese sendo necessário não só considerar o tamanho, mas também a uniformidade dos nanocristais, a morfologia e a estrutura do produto final.

1.7 Síntese dos nanocristais

A síntese de nanomateriais pode ser executada a partir de métodos físicos, químicos, biológicos e técnicas combinadas, dependendo do tipo de material a ser obtido (cubos, tubos, varetas, redes, filmes finos), seu tamanho e quantidade a ser sintetizada. O controle da estrutura é de muita importância durante o processo de síntese, assim como a forma e o tamanho dos nanomateriais (GOGOTSI, 2006).

Os métodos físicos incluem o método mecânico, o método baseado na evaporação, o que utiliza a deposição pela técnica de *sputtering*, o de deposição de vapor químico, o de deposição por arco elétrico, a técnica de feixe de íons e a epitaxia de feixe molecular (KULKARNI, 2015). Estes métodos necessitam de equipamentos específicos, porém resultam em materiais de alto grau de pureza.

Os métodos biológicos incluem a síntese usando microorganismos, extratos de plantas, uso de proteínas e síntese de nanopartículas usando DNA (KULKARNI, 2015).

Os métodos químicos possuem várias vantagens, como ser uma técnica simples, com baixo custo, pode ser realizada a partir de baixa temperatura de operação, possibilita a dopagem com átomos diferentes durante a síntese, uma grande quantidade de material pode ser obtida em uma única batelada e tem a possibilidade de gerar grandes variações de tamanhos e formas (KULKARNI, 2015). Alguns destes métodos são: método de microemulsões (CHEN *et al.*, 2010a), método sol-gel (TAMBAT; UMALE; SONTAKKE, 2016), síntese hidrotérmica (PANAHI-KALAMUEI *et al.*, 2015), síntese sonoquímica (PINJARI; PANDIT, 2011) e a síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas (CARREGOSA *et al.*, 2020). Dentre as diversas técnicas citadas a síntese hidrotérmica é aquela que gera o material de interesse para este estudo com melhor controle de todas as variáveis.

1.7.1 Síntese Hidrotérmica

O método de síntese solvotérmico, ou hidrotérmico quando o solvente for a água, é um método comum para sintetizar nanomateriais inorgânicos (CHANG; CHEN, 2005). Byrappa e Yoshimura (2001) definem o termo hidrotérmico como uma reação heterogênea, na presença de solventes aquosos ou mineralizadores sob condições de alta pressão e temperatura para dissolver e recristalizar (recuperar) materiais que são relativamente insolúveis em condições comuns. Este método de síntese envolve o uso de uma autoclave sob temperatura e pressão controladas, ocorrendo em meio líquido. O refluxo de vapor do solvente pode elevar a temperatura de reação e fazer com que o líquido atinja sua pressão de vapor. A pressão interna produzida na autoclave se deve à solução vaporizada que é função da temperatura. Assim, através desta técnica é possível sintetizar nanopartículas com formas e tamanhos uniformes, além de se poder fazer crescer materiais que tenham uma alta pressão de vapor próximo ao seu ponto de fusão ou se as fases cristalinas não forem estáveis no ponto de fusão (KULKARNI, 2015). Esta técnica possibilita a síntese de um catalisador através de etapas simples, utilizando baixa temperatura e pressão (pressão autógena), com pequeno tamanho de partícula, alta cristalinidade e morfologia uniforme. As desvantagens desta técnica são os longos tempos de processamento (entre 12 e 24 h), devido à velocidade de reação ser lenta e ao gradiente térmico em toda a solução decorrente da flutuação de temperatura, principalmente em temperatura mais baixas e sínteses em larga escala. Uma variável desta técnica e solução para estes casos é a síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas (HU; YU, 2008).

Na formação dos cristais estão envolvidos dois processos: a nucleação e o crescimento (MAI *et al.*, 2005). Controlar a nucleação e a taxa de crescimento dos nanocristais é determinante para definir o tamanho final e a forma que os cristais irão atingir (LIGNIER; BELLABARBA; TOOZE, 2012). Na primeira etapa da síntese ocorre o processo de nucleação, quando a solução torna-se supersaturada e esse estado leva o sistema químico a um mínimo de energia livre em sua configuração. Quando o estado de equilíbrio termodinâmico é atingido, os precursores são convertidos em monômeros, que são as unidades básicas da construção do cristal. A partir destes monômeros formam-se os núcleos, que são as sementes do cristal. Após a formação dos núcleos ocorre o crescimento do cristal. Para que se atinja a monodispersão, os estágios de nucleação e crescimento devem ocorrer separadamente, sendo este o modelo proposto por LaMer e Dinegar (1950).

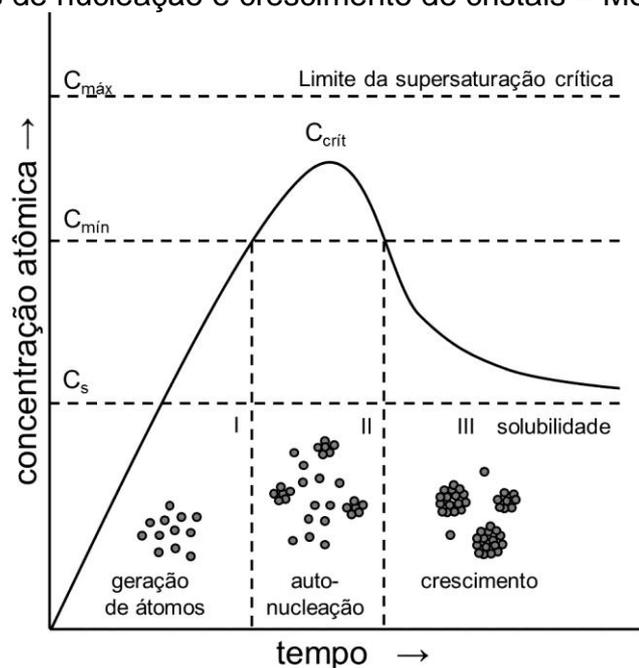
1.7.1.1 Mecanismos de crescimento dos cristais

O crescimento dos cristais pode ocorrer a partir de dois mecanismos, a nucleação homogênea e a heterogênea. Em uma nucleação homogênea, uma curta explosão única de nucleações ocorre (fase I, Figura 12) e a concentração das espécies alcança a supersaturação crítica (fase II, Figura 12). Depois, os núcleos crescem uniformemente devido à difusão de solutos para a superfície destes até que o tamanho final dos núcleos seja atingido (fase III, Figura 12), cessando o mecanismo (LAMER; DINEGAR, 1950; SUN, 2013; TARTAJ *et al.*, 2003).

Quando as sementes, ou qualquer outra partícula sólida estranha, servem de núcleo para o crescimento preferencial das partículas, ocorre a nucleação heterogênea. Neste caso, há a diminuição da barreira termodinâmica, em comparação com a nucleação homogênea, devido à menor contribuição da energia superficial para formação de partículas (SCHMELZER, 2005).

Todas estas teorias acerca das condições de síntese são bem estabelecidas, porém esse assunto continua sendo objeto de estudo de diversos pesquisadores para comprovar o comportamento de nucleação e crescimento dos materiais.

Figura 12 - Estágios de nucleação e crescimento de cristais – Modelo de LaMer.



Legenda: O modelo descreve a nucleação e o crescimento de nanocristais em função do tempo de reação e da concentração atômica de precursor.

Fonte: Adaptado de SUN, 2013.

1.7.1.2 Influência das condições de preparo

Diversas condições de preparo podem influenciar na morfologia e crescimento dos cristais como pH, pressão, temperatura, tempo, concentração dos precursores e tipo de solvente utilizado na síntese (HO *et al.*, 2005; MAI *et al.*, 2005). Porém, o controle destas condições normalmente é complexo e baseado em experiências prévias. Ho *et al.* (2005) sintetizaram nanopartículas de CeO_2 esféricas, e micropartículas semelhantes a uma bobina (*spindle-like*), e de bastões, variando o tempo da síntese hidrotérmica e a concentração do precursor de Ce^{4+} , o $[(NH_4)_2Ce(NO_3)_6]$. Já Mai *et al.* (2005), mantendo o mesmo tempo de síntese em 24 h, e concentração do precursor de Ce^{3+} ($Ce(NO_3)_3$) em $0,05 \text{ molL}^{-1}$, variaram a concentração de NaOH e a temperatura, chegando a diferentes dimensões de nanopoliedros, nanobastões e/ou nanocubos, todos com estrutura cristalina de CeO_2 cúbica, conforme Tabela 1.

Tabela 1 – Estrutura cristalina, formas e tamanhos de diversas amostras de CeO₂.

n°	C _{NaOH} (mol L ⁻¹)	T (°C)	forma	tamanho (nm)
1	0,01	100	poliedro	11,5 ± 1,8
2	0,01	180	poliedro	9 – 25
3	1	100	poliedro; bastões	
4	3	100	poliedro; bastões	
5	6	100	bastões	(9,6 ± 1,2) x (50 - 200)
6	6	140	bastões; cubos	
7	6	180	cubos	36,1 ± 7,1
8	9	100	bastões	(13,3 ± 2,8) x (100 - 400)

Fonte: Adaptado de MAI *et al.*, 2005.

1.8 Óxido de Cério (CeO₂) nanoestruturado

O óxido de cério nanoestruturado tem gerado grande interesse devido à diversidade de aplicações encontradas. Os nanomateriais de CeO₂ têm elevada atividade catalítica devido à sua grande quantidade de defeitos, e quanto menor o cristalito, maiores são as quantidades de defeitos encontrados e conseqüentemente, maior a atividade catalítica. Diversas reações são dependentes da morfologia da CeO₂, como a reação reversa de deslocamento da água (RWGS) (KOVACEVIC *et al.*, 2016), reação de oxidação do CO (HO *et al.*, 2005), dentre outras.

Céria nanométrica com diferentes morfologias podem ser sintetizadas através dos processos hidrotérmicos. É possível preparar nanocubos, nanobastões, nanoesferas, e ainda outras estruturas com arquitetura híbrida alterando as condições de síntese (CHEN *et al.*, 2013b; MAI *et al.*, 2005; MIAO *et al.*, 2005).

A Figura 13 apresenta algumas morfologias de óxido de cério, e seus planos, obtidas a partir de microscopia eletrônica de transmissão (MET). Observa-se que a

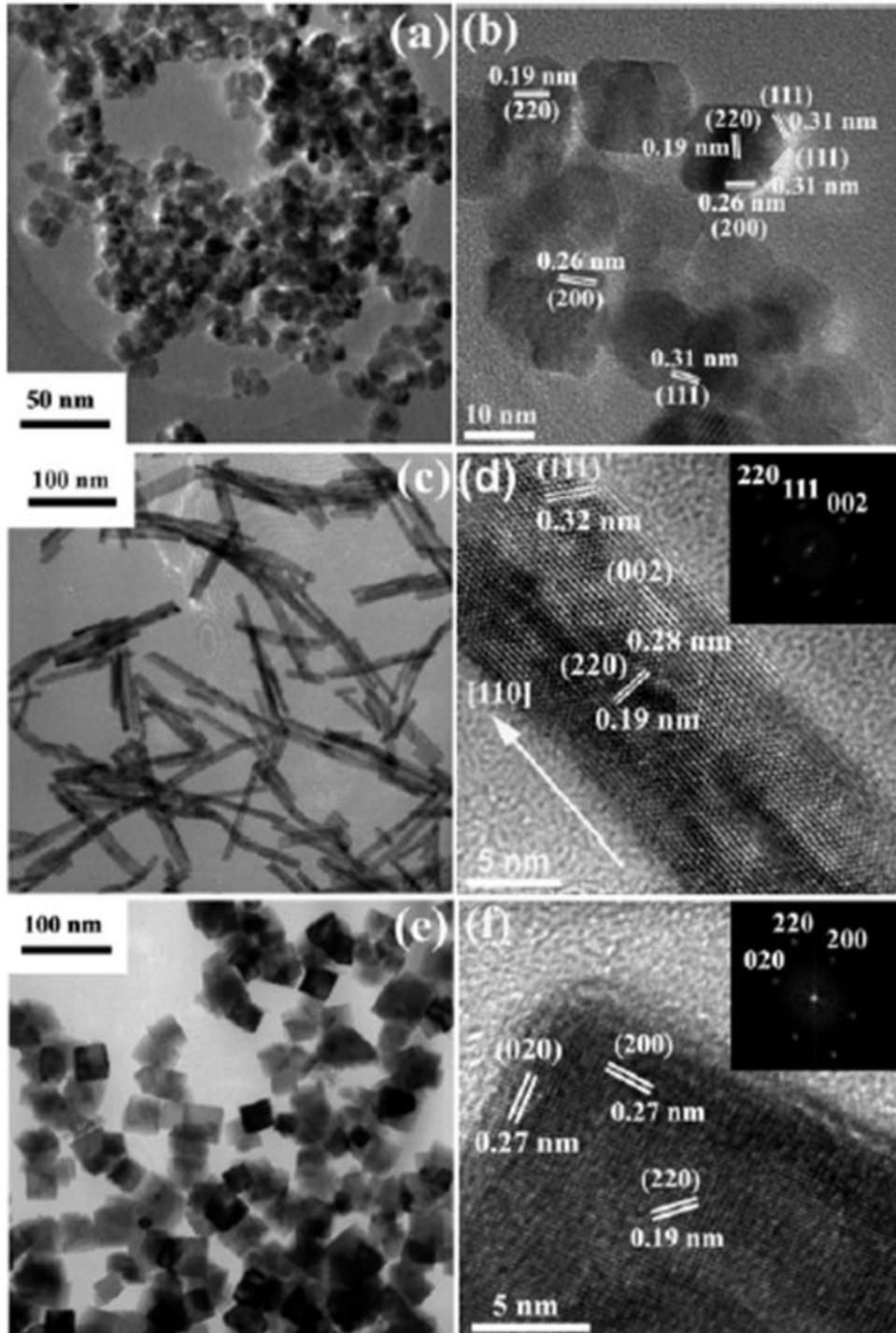
céria apresenta planos cristalinos que são afetados pela morfologia. As diferentes nanoestruturas puderam ser obtidas com alterações nas condições de síntese conforme mostrado na

Tabela 1.

A célula unitária e os planos cristalinos mais comumente observados no óxido de cério são apresentados na Figura 14. A céria possui uma estrutura cúbica cristalina do tipo fluorita, com uma matriz de íons oxigênio tetracoordenados e oito cátions de cério ocupando metade dos interstícios coordenados. A superfície (111) é terminada por átomos de oxigênio tricoordenados e átomos de cério heptacoordenados; a superfície (110) é terminada por um plano com três vezes mais átomos de oxigênio que a superfície anterior e seis vezes mais átomos de cério; e a superfície polar (100) é terminada por átomos de oxigênio coordenados em duas partes.

Na síntese dos nanomateriais de CeO_2 , o crescimento dos nanocristais frequentemente é direcionado pela estrutura cristalográfica, se não houver outras interferências, e o controle de formas diferentes pode ser obtido pelo crescimento de planos preferenciais do nanocristal. Mai *et al.*(2005) concluíram que existem três fatores responsáveis pela evolução da forma das nanopartículas: a formação de espécies intermediárias hexagonais $\text{Ce}(\text{OH})_3$, a transformação destas em CeO_2 a temperaturas elevadas e a concentração da base utilizada na síntese. Neste trabalho, os autores observaram que o processo de síntese ocorreu através do mecanismo de dissolução/recristalização, conforme mostra a Figura 15. Núcleos de $\text{Ce}(\text{OH})_3$ foram formados ao se misturarem os íons Ce^{3+} e à solução de NaOH. Com baixas concentrações de OH^- ($< 1 \text{ molL}^{-1}$) durante o processo hidrotérmico e baixa temperatura ($100 \text{ }^\circ\text{C}$) a dissolução/recristalização foi lenta e formaram-se nanopoliedros com faces (111) e (100). Quando a concentração de OH^- foi alta ($\geq 1 \text{ molL}^{-1}$) a dissolução/recristalização foi provocada, levando à formação de nanobastões de CeO_2 puros com faces (110) e (100). Com o aumento da temperatura os núcleos de $\text{Ce}(\text{OH})_3$ são instáveis e oxidam-se em CeO_2 . Assim, nanocubos de CeO_2 com face (100) são formados em alta concentração de NaOH.

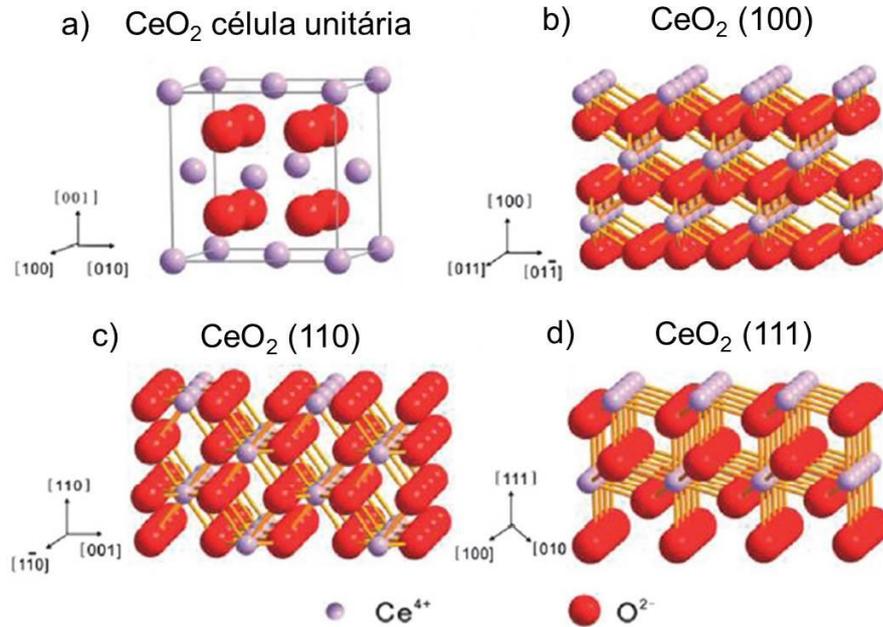
Figura 13 – Microscopia eletrônica de transmissão (MET) de óxido de cério com diferentes morfologias.



Legenda: a) TEM e b) HRTEM, imagens de nanopoliedro; c) TEM e d) HRTEM e, na parte superior à direita, o destaque da análise de transformada de Fourier (FFT), imagens de nanobastões; e) TEM e f) HRTEM e, na parte superior à direita, o destaque da análise de transformada de Fourier (FFT), imagens de nanocubos.

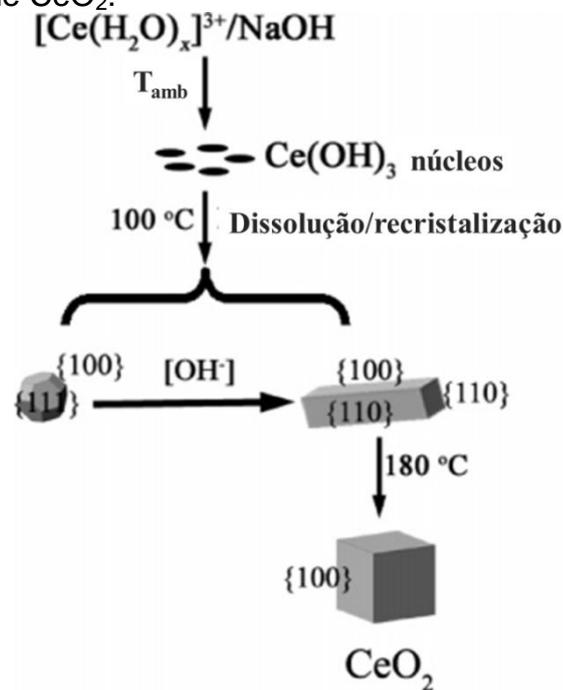
Fonte: Adaptado de MAI *et al.*, 2005.

Figura 14 – Configuração atômica da célula unitária e das faces (100), (111) e (110) da CeO_2 .



Fonte: Adaptado de LI; SHEN, 2014.

Figura 15 – Diagrama esquemático para a seleção da forma durante o processo de síntese de CeO_2 .



Fonte: Adaptado de MAI *et al.*, 2005.

Chen *et al.* (1993) verificaram que o Ce^{3+} precisa ser oxidado a Ce^{4+} quando precipitado em solução ao se utilizar o precursor $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Já quando um sal de

Ce(IV) é usado, embora a reação de precipitação se assemelhe a do sal de Ce(III), a não ser pelo processo de oxidação do Ce(III), a taxa de nucleação do hidróxido do sal de Ce(IV) tende a ser mais rápida do que a do sal de Ce(III), e a quantidade de núcleos formados é maior. Partindo de um precursor de Ce(IV) o processo de oxidação de Ce^{3+} a Ce^{4+} não ocorre, por isso, o precipitado do sal de Ce(IV) daria origem a um óxido final mais fino. De acordo com o mecanismo de solução/precipitação observado por Hirano *et al.* (1996), os precipitados iniciais muito finos dos sais de Ce(IV) apresentaram um crescimento de cristais com o aumento da temperatura e maior tempo de tratamento hidrotérmico. Já os precipitados do sal de Ce(III) se transformaram em cristais maiores antes do tratamento hidrotérmico, não apresentando grandes mudanças em seu tamanho de cristalito após o tratamento.

Chang *et al.* (2012), utilizando $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ mostraram que nanocubos de CeO_2 suportados com Ag apresentam um desempenho superior aos nanobastões deste mesmo óxido suportado na reação de oxidação do CO. A melhora na atividade dos cubos se deve ao aumento das vacâncias provocado pela presença da Ag. Kovacevic *et al.* (2016) reportaram que diferentes morfologias de CeO_2 foram sintetizadas a partir de $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, com tratamento hidrotérmico, e testadas na reação reversa de deslocamento da água (RWGS), sendo a morfologia cúbica a que apresentou a maior atividade para esta reação. Rao *et al.* (2015) sintetizaram nanovaretas de CeO_2 com excelentes propriedades físico-químicas, tais como alta área específica e melhor comportamento redox, utilizando $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ como precursor. Os autores mostraram que este material apresentou atividade catalítica superior na reação de oxidação do CO, comparado a outras formas testadas como nanobastões, nanofios e nanopartículas. Para esta mesma reação foram preparadas nanoesferas com estrutura porosa e alta área específica de $CuO-CeO_2$ a partir do precursor de Ce^{3+} e síntese hidrotérmica. Os resultados mostraram que o material preparado por este método, em comparação com os materiais sintetizados por procedimentos convencionais apresentou temperatura de oxidação de CO mais baixa que os demais (QIN *et al.*, 2010).

1.8.1 Interferência dos precursores de cério na síntese de CeO_2

Sabe-se que o uso de diferentes precursores pode influenciar fortemente na síntese de materiais à base de céria (LETICHEVSKY *et al.*, 2005), porém a literatura não cita o emprego de $[(NH_4)_2Ce(NO_3)_6]$ com NaOH na síntese hidrotérmica de catalisadores utilizados em reações de oxidação. Vale destacar ainda que, não há informação na literatura aberta

sobre o uso destes sistemas nanoestruturados de CeO_2 , a partir da síntese com este precursor e uso de pequenas quantidades de metal dopante na síntese da acetona.

Os precursores utilizados na síntese interferem diretamente no controle das formas do óxido de cério obtido. Quando a síntese por tratamento hidrotérmico foi realizada com $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ em amônia a $180\text{ }^\circ\text{C}$, Wang *et al.* (2010) obtiveram nanoesferas com 12 nm de diâmetro. Utilizando $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ como precursor de cério, nanofios de cério foram sintetizados, de 40 nm de diâmetro e 3-10 μm de comprimento. Substituindo os ânions do sal por HPO_4^{2-} , antes da síntese hidrotérmica, nanobastões foram sintetizados com 5-10 nm e 7,5-50 nm de comprimento. Os ânions possuem uma interação seletiva com as faces específicas de CeO_2 .

Hirano *et al.* (1999) utilizaram $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ce}(\text{NH}_4)_4(\text{SO}_4)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e ureia entre $120\text{ }^\circ\text{C}$ a $180\text{ }^\circ\text{C}$ por 5 h e obtiveram partículas parecidas com cubos ou octaedros de tamanhos em torno de 10 a 25 nm. O tamanho da partícula foi controlado através do ajuste da concentração de ureia e da temperatura do tratamento hidrotérmico. A cristalinidade, assim como o tamanho de partícula, decresce com o aumento da concentração de ureia.

Utilizando a síntese hidrotérmica a $200\text{ }^\circ\text{C}$, $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e NH_4HCO_3 como precursores e etilenodiamina como surfactante, Gong *et al.* (2016) sintetizaram nanofolhas triangulares de 50-150 nm de espessura e 0,5-1 μm de comprimento lateral. Com o aumento da temperatura do tratamento hidrotérmico, entre $160\text{ }^\circ\text{C}$ a $220\text{ }^\circ\text{C}$, esta estrutura muda gradualmente até finalmente atingir a forma de placas triangulares.

Yang *et al.* (2009), a partir das mesmas condições de síntese hidrotérmica, verificaram a influência de três precursores de cério na formação dos nanocristais, o $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$, o $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e o $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ utilizando acrilamida como agente precipitante. Neste trabalho os autores obtiveram estruturas esféricas uniformes, com aproximadamente 200 nm de diâmetro, quando $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ foi usado. Ao utilizar $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ou $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ na síntese, nanocubos foram obtidos, mostrando que o estado de valência do íon inicial é fundamental para a morfologia do produto final.

Diversos autores (CHANG *et al.*, 2012; MAI *et al.*, 2005; MORAES *et al.*, 2015) relatam a síntese de nanocubos de céria a partir de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e NaOH , para uso deste material como catalisador ou verificação da sua capacidade de estocagem de oxigênio, com dimensões entre 20-30 nm aproximadamente. Chang *et al.* (2012) empregaram os nanocubos como suporte para Ag na reação de oxidação do CO a CO_2 . Moraes *et al.* (2015) utilizaram os nanocubos como suporte para metais nobres e uso na reação de reforma a vapor do etanol em baixa temperatura. Já Mai *et al.* (2005) prepararam outras morfologias (nanopoliedros e nanobastões) e compararam a capacidade de estocagem de oxigênio destas com os nanocubos.

1.8.2 Estabilidade das nanoestruturas

Partículas nanoestruturadas possuem alta área específica e frequentemente formam aglomerados como resultado das forças atrativas de Van der Waals e da tendência do sistema minimizar a energia interfacial de superfície total. A aglomeração das partículas pode ocorrer durante os seguintes estágios: síntese, secagem, manipulação ou processamento. Para produzir partículas não aglomeradas, podem ser usados surfactantes para controlar a dispersão durante a síntese química, ou dispersar as partículas finas aglomeradas após a síntese. Pós secos e de alta área também se aglomeram pelas forças de Van der Waals e ligações de hidrogênio (KOCH, 2002), tendendo a reduzir os defeitos do cristal. Jiang *et al.* (2009) reportaram uma metodologia usando diferentes técnicas ultrassônicas para distinguir aglomerados de agregados de partículas, através da força da ligação entre as partículas, e estimar a extensão da aglomeração.

1.9 **Dopagem de CeO₂ e formação de vacâncias**

Óxido de cério nanoestruturado, puro ou dopado, tem sido muito estudado na catálise e mais especificamente em reações de oxirredução. Frequentemente, a fim de aumentar a quantidade de vacâncias de oxigênio e a estabilidade térmica, é realizada a dopagem ou impregnação de alguns elementos nos materiais de CeO₂ nanoestruturados (QU *et al.*, 2013). Esta dopagem com vários elementos poder ser realizada, em diferentes morfologias de CeO₂, via tratamento hidrotérmico (CHEN *et al.*, 2010b).

Além de reações de oxirredução as vacâncias de oxigênio podem promover a dissociação de H₂ como reportado por Riley *et al.* (2018). Neste estudo, através de cálculos de DFT e estudo da reação de hidrogenação do eteno em CeO₂(111) dopado com Ni, verificou-se que a dopagem reduz a temperatura de operação necessária para a hidrogenação, melhorando a atividade catalítica com a mais rápida formação de vacâncias.

Um estudo teórico realizado por Sayle *et al.* (2005), onde foram gerados modelos de nanopartículas de céria, com 8 nm de diâmetro, espécies Ce³⁺ e vacâncias de oxigênio na superfície, mostrou que a alta proporção área/volume do óxido de cério, e portanto, alta proporção de íons oxigênio na superfície acomodam sítios angulares, que são posições mais fáceis de extrair de oxigênio do que a superfície (111) mais estável. Assim, os autores

sugerem que as nanopartículas de céria podem promover a oxidação do CO em CO₂ em comparação com a CeO₂ na forma *bulk*.

As vacâncias de oxigênio desempenham um papel fundamental na composição, na estrutura da superfície determinada pelo plano cristalino exposto, na reatividade da superfície e no comportamento catalítico das nanopartículas de CeO₂ (TROVARELLI, 1996). A concentração e a estrutura das vacâncias de oxigênio dependem do processo de preparação. A formação de vacâncias está associada à estabilidade das faces cristalinas expostas na superfície do CeO₂ (CHANG *et al.*, 2012; SAYLE; PARKER; CATLOW, 1994).

Chang *et al.* (2012) utilizaram catalisadores de Ag suportada em nanocubos e nanobastões de CeO₂ na reação de oxidação do CO e verificaram que existe uma diferença entre as vacâncias de cada forma, pois estas são dependentes do plano cristalino exposto na superfície. Além disso, a concentração das vacâncias determina a interação e a estrutura do metal suportado nos catalisadores. Os autores observaram que os nanocubos foram melhores suportes do que os nanobastões para esta reação, pois reuniram uma concentração de vacâncias de oxigênio em proporções adequadas entre grandes aglomerados de vacâncias e pequenas vacâncias compondo a estrutura ativa do catalisador.

Sayle, Parker e Catlow (1994) investigaram a estrutura e as propriedades das superfícies de CeO₂ e o papel da formação das vacâncias de oxigênio na reação de oxidação do CO. Os autores mostraram que as baixas energias para formação de vacâncias superficiais favorecem a oxidação do monóxido de carbono, sendo exotérmica nas superfícies (110) e (310) resultando em alta atividade para a reação de oxidação.

Estes estudos não mostram a influência dos precursores Ce(NO₃)₃.6H₂O e (NH₄)₂Ce(NO₃)₆, e do preparo envolvendo a dopagem com Ag, nas propriedades físico químicas dos nanocatalisadores, bem como na performance dos mesmos frente à reação de síntese da acetona a partir do etanol. Além disso, há diversas propostas de mecanismo para a síntese da acetona a partir do etanol. Assim, se faz necessária uma contribuição para a definição do mecanismo e da etapa lenta desta reação.

2 OBJETIVO

O objetivo deste trabalho é descrever o papel das vacâncias de O na síntese de acetona a partir do etanol, a fim de sustentar o mecanismo MvK como uma das etapas da síntese de acetona a partir do etanol. Para isso, dois catalisadores nanoestruturados de CeO₂ de diferentes morfologias são empregados, sendo um deles dopado com baixos teores de Ag.

2.1 Objetivos específicos

- Sintetizar óxidos de cério a partir da síntese hidrotérmica, utilizando diferentes precursores de forma a aprimorar os catalisadores de CeO₂ a partir de precipitação convencional e obter CeO₂ nanoestruturados de diferentes morfologias;
- Determinar o efeito da morfologia nas propriedades e no desempenho catalítico de CeO₂ na reação de síntese da acetona a partir do etanol;
- Analisar o efeito de baixíssimos teores de prata (catalisadores com espécies muito dispersas, do tipo *single atoms*) no desempenho do CeO₂ mais promissor;
- Avaliar o efeito de uma morfologia diferenciada de CeO₂, bem como de aditivos em baixíssimos teores na geração de vacâncias de oxigênio e avaliar os impactos na atividade do catalisador e em suas etapas reacionais, bem como na identificação do mecanismo.

3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1 Preparo dos catalisadores CeO₂ e AgCeO₂ nanoestruturados

Os nanocatalisadores de CeO₂ e AgCeO₂ foram sintetizados pelo método hidrotérmico (CHANG *et al.*, 2012) a partir dos seguintes precursores e procedimentos. Foram utilizados como precursores o nitrato de cério III e o nitrato de cério IV, ambos com pureza ≥ 99,99% e o nitrato de prata, 99,9999%. Primeiramente, 60 mL de uma solução de NaOH, (C_{NaOH} = 6 molL⁻¹ na solução final) foi adicionada gota a gota a 80 mL de uma solução aquosa de (Ce(NO₃)₃.6H₂O) ou [(NH₄)₂Ce(NO₃)₆] e AgNO₃ sob agitação contínua à temperatura ambiente. A concentração dos precursores de Ce foi de 0,06 molL⁻¹ na solução final para o tratamento hidrotérmico. A quantidade de AgNO₃ adicionada à solução de nitratos foi calculada para atingir 0,02% em peso de Ag no óxido final. Após a precipitação, a suspensão permaneceu sob agitação por 30 min e em seguida foi transferida para uma autoclave de aço inoxidável com revestimento de teflon e capacidade para 200 mL. O sistema permaneceu, sob pressão autógena, por 24 h a 180 °C. Após o tratamento hidrotérmico o sólido foi lavado com água destilada até pH neutro, centrifugado, seco a 80 °C por 16 h e depois calcinado a 500 °C por 4 h (10 °Cmin⁻¹) sob vazão de ar sintético (30 mLmin⁻¹). Os catalisadores obtidos foram nomeados conforme indicado na Tabela 2 abaixo.

Em cada batelada foram obtidos aproximadamente 1,3 g de catalisador.

Tabela 2 – Reagentes utilizados no preparo e denominação dos catalisadores resultantes.

Reagente	Fórmula Química	Origem	Catalisador s/ Ag	Catalisador c/ Ag
Nitrato de Cério III	(Ce(NO ₃) ₃ .6H ₂ O)	Sigma-Aldrich	CeO ₂ (ncb)	-
Nitrato de Cério IV	[(NH ₄) ₂ Ce(NO ₃) ₆]	Sigma-Aldrich	CeO ₂ (npl)	AgCeO ₂ (npl)
Nitrato de Prata	AgNO ₃	Sigma-Aldrich		
Hidróxido de Sódio (PA ACS, Micropérolas)	NaOH	Êxodo Científica		

Fonte: O autor, 2020.

3.2 Caracterizações

3.2.1 Caracterização Textural

A análise das propriedades texturais das amostras foram analisadas por adsorção e dessorção de nitrogênio a $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ em um aparelho Micromeritics ASAP 2420. As amostras foram pré-tratadas em estufa a $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ por um período de 24 h para eliminação de água fisissorvida e, em seguida, submetidas a tratamento in situ sob vácuo a $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 2 h. As isotermas de adsorção e dessorção foram analisadas pelo método BJH (Barret-Joyer-Halenda) para determinação da distribuição do tamanho e volume de poros, pelo método t-plot para estimar a área de microporos e pela equação BET (Brunauer-Emmett-Teller) para estimar sua área específica. O conhecimento das partículas/porosidade tem uma influência direta sobre o número e acessibilidade dos centros ativos.

3.2.2 Análise Química

O teor de Ag foi determinado a partir de análise química usando um espectrômetro de emissão óptica de plasma acoplado indutivamente (ICP-OES), Horiba Scientific, Ultima 2.

Para digerir as amostras antes da análise foi realizado o aquecimento de aproximadamente 100 mg de amostra a $330\text{ }^{\circ}\text{C}$, em triplicata, em 5 mL de ácido sulfúrico concentrado até a quase secagem do ácido, quando não mais vapores sulfurosos fossem emitidos. Em seguida, as amostras digeridas foram redissolvidas em uma solução contendo 5 mL de HNO_3 65% e 5 mL de H_2O_2 , que foi então aquecida a $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 5 minutos e por fim, avolumadas para 50 mL com H_2O destilada em tubo tipo Falcon e mantidas sob proteção da luz, evitando assim a decomposição dos compostos de Ag.

3.2.3 Dessorção a Temperatura Programada de CO_2 (TPD de CO_2)

O número de sítios básicos foi determinado pela dessorção a temperatura programada de CO_2 usando uma unidade TPR/TPD Micromeritics AutoChem 2920 equipada

com um detector de condutividade térmica. A adsorção de CO₂ foi realizada em temperatura ambiente por 1 h (20 mLmin⁻¹) e a dessorção foi conduzida a 20 °Cmin⁻¹, com vazão de He (50 mLmin⁻¹), até 450 °C. Os perfis de TPD foram decompostos em curvas gaussianas para classificar os sítios básicos como fracos, médios ou fortes. Consideram-se sítios fracos aqueles abaixo de 125 °C, os médios entre 125 °C e 300 °C e os fortes acima de 300 °C (ARAMENDÍA *et al.*, 2004). Antes da adsorção de CO₂, as amostras foram tratadas de acordo com o seguinte procedimento: primeiro, a amostra foi seca a 130 °C sob vazão de um gás inerte por 30 min; depois disso, reduzida com uma mistura composta em 10% de H₂/N₂ (50 mLmin⁻¹) a 450 °C por 1 h; depois a amostra foi purgada e oxidada com ar sintético por 30 min, na mesma temperatura; finalmente, o catalisador foi resfriado à temperatura ambiente sob fluxo de gás inerte. O objetivo deste pré-tratamento com etapas de redução e oxidação é remover espécies carbonato da superfície dos catalisadores de cério.

3.2.4 Reação de decomposição do isopropanol

A reação modelo de conversão de isopropanol a propeno ou acetona foi estudada em um micro-reator de leito fixo e monitorada *on-line* por um cromatógrafo a gás HP6890 equipado com coluna HPNST-100 30 m x 0,53 mm x 1 µm e detector de ionização por chama (FID). Os catalisadores foram pré-tratados de acordo com o seguinte procedimento: primeiro, as amostras foram secas a 130 °C sob N₂ por 30 min; depois, reduzidas sob fluxo de 10% de H₂/N₂ (100 mLmin⁻¹) a 450 °C por 1 h; depois disso, os catalisadores foram purgados e oxidados com ar sintético (100 mLmin⁻¹) por 30 min a 450 °C; finalmente, as amostras foram resfriadas à temperatura ambiente sob vazão inerte de gás. Os testes foram realizados a 200 °C e pressão atmosférica sob condições diferenciais (~10% de conversão). Os vapores reagentes foram gerados passando N₂ através de um saturador contendo isopropanol à temperatura de 10 °C.

3.2.5 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

O tamanho e a morfologia das nanopartículas de CeO₂ foram investigados por microscopia eletrônica de transmissão usando um Tecnai G2-F20 (FEI) com uma tensão de aceleração de 200 kV. Imagens de alta resolução (*High-resolution transmission electron*

microscopy - HRTEM) foram obtidas em um equipamento de 200 kV, 2.100 F (JEOL). As amostras, antes das medições, foram dispersas em isopropanol, sonicadas por 15 min e, em seguida, suportadas em uma grade de cobre revestida de carbono para análise de MET.

3.2.6 Espectroscopia de Espalhamento Raman

Os espectros Raman foram coletados à temperatura ambiente utilizando um espectrômetro UV Horiba Jobin Yvon LabRAM HR800, equipado com um detector CCD operando a -70 °C. A fonte de excitação utilizada foi um laser de íons He-Ne de 632,8 nm com potência limitada a 20 mW. A região de varredura variou de 100 a 1000 cm⁻¹, com filtro de 0,3. Os espectros foram normalizados em relação à maior intensidade energética, em torno de 465 cm⁻¹. As amostras foram analisadas sem tratamento térmico.

3.2.7 Espectrofotometria de Reflectância Difusa na região do UV-visível (UV-vis)

Os espectros de reflectância difusa na região do UV-visível (faixa de 200 a 800 nm) foram coletados utilizando um espectrofotômetro Varian Cary 500 equipado com um acessório de reflectância difusa Harrick com geometria Praying Mantis. As amostras foram analisadas sem tratamento térmico, a temperatura ambiente e BaSO₄ foi usado como referência. Os espectros foram empregados para calcular os valores de *band gap*.

A função F(R) da teoria de Schuster-Kubelka-Munk (SKM), é a reflectância da amostra no modo DRS e foi utilizada para a obtenção dos espectros, onde R é a razão entre a intensidade da luz refletida da amostra e a intensidade da luz refletida da referência.

A função Schuster-Kubelka-Munk (SKM), expressa pela Equação (1), foi empregada para apresentar os espectros:

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

em que F(R) é a função Schuster-Kubelka-Munk (SKM). O *band gap* foi estimado a partir de um gráfico de $(F(R)hv)^{1/2}$ em função da energia do fóton (hv). A parte linear da curva foi extrapolada para $[F(R)hv]^{1/2}=0$ (HO *et al.*, 2005; MEHER; RANGA RAO, 2012).

3.2.8 Ressonância Paramagnética de Elétrons (EPR)

As medições de ressonância paramagnética de elétrons foram obtidas usando um espectrômetro Bruker ESP 300E operando em frequência de micro-ondas na banda X (9,7 GHz). O seguinte pré-tratamento foi empregado: primeiro, as amostras foram secas a 130 °C sob vazão de He por 30 min; depois, reduzidas em 20% de H₂/Ar a 450 °C (10 °Cmin⁻¹) por 1 h; finalmente, as amostras foram purgadas e resfriadas à temperatura ambiente sob vazão de argônio. O reator de análise foi lacrado com tampa de borracha nas extremidades e vedado com parafilme. O uso do gás argônio tem por objetivo manter o óxido reduzido em uma atmosfera mais pesada que o ar, evitando assim sua oxidação até a chegada ao local da análise. Os espectros foram coletados em temperatura ambiente usando uma potência de micro-ondas de 20 mW, amplitude de modulação de 5 G e frequência de modulação de 100 kHz. Deconvoluções espectrais foram realizadas com derivadas de linhas Lorentzianas. A soma da contribuição de cada linha após a integração é proporcional à concentração de vacâncias de oxigênio. Esta análise foi realizada no Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF).

3.2.9 Redução a Temperatura Programada (TPR)

As análises de redução a temperatura programada foram realizadas após o mesmo pré-tratamento empregado no caso do TPD de CO₂ e conduzidas em um sistema TPR/TPD Micromeritics AutoChem 2920 equipado com detector de condutividade térmica. A redução foi realizada da temperatura ambiente até 1000 °C, utilizando uma mistura de 10% H₂/N₂ (30 mLmin⁻¹) e taxa de aquecimento de 10 °Cmin⁻¹. O consumo de hidrogênio foi acompanhado por meio de um detector de condutividade térmica (TCD). Os perfis de redução foram normalizados a partir das massas das amostras.

3.2.10 Dessorção a Temperatura Programada de etanol (TPD de etanol)

A dessorção à temperatura programada de etanol foi realizada em um microrreator acoplado a um espectrômetro de massas Pfeiffer OmniStar. O seguinte pré-tratamento foi

realizado: primeiro, o catalisador foi seco a 130 °C sob vazão de um gás inerte por 30 min; depois, reduzido sob vazão de H₂/He (50 mLmin⁻¹) a 450 °C (10 °Cmin⁻¹) por 1 h; a seguir, a amostra foi purgada e oxidada por 30 min com ar sintético na mesma temperatura; finalmente; o catalisador foi resfriado até 50 °C sob vazão de um gás inerte. Depois disso, a adsorção de etanol foi realizada a 50 °C por 1h. Os vapores de etanol foram gerados pela passagem de He a 20 mLmin⁻¹ através de um saturador com etanol a 30 °C. A dessorção foi realizada empregando He em uma vazão de 80 mLmin⁻¹ na taxa de aquecimento 20 °Cmin⁻¹ entre as temperaturas de 50 °C a 450 °C e permanecendo a 450 °C por 30 min. Os fragmentos m/z = 2 (H₂), 44 (CO₂), 18 (H₂O), 26 (etileno), 29 (acetaldeído), 31 (etanol), 39 (propeno) e 43 (acetona) foram monitorados continuamente durante o análises. As intensidades desses fragmentos foram tratadas matematicamente para eliminar contribuições de mais de uma espécie.

3.2.11 Reação modelo de deslocamento gás-água (WGS)

As taxas da reação de deslocamento gás-água foram obtidas em condições diferenciais (conversão < 10%), reator em U, de vidro, a 450 °C, pressão atmosférica e razão H₂O/CO=1. Reagentes e produtos foram analisados por um cromatógrafo a gás CG Agilent 6880 equipado com dois detectores (condutividade térmica e ionização de chama) e uma coluna Porapak-Q/60 ft, a cada 17 min, utilizando He como gás de arraste. Os detectores foram mantidos na temperatura de 200 °C, com os gases efluentes do reator passando pela coluna a uma vazão de 12 mLmin⁻¹, com rampa de temperatura de 5 °Cmin⁻¹, de 120 °C a 220 °C.

Antes da reação os catalisadores foram pré-tratados com uma secagem a 130 ° C por 30 min sob vazão de N₂ (90 mLmin⁻¹), redução sob vazão de H₂/N₂ a 10% (100 mLmin⁻¹) a 450 °C por 1 h; por último, a limpeza foi realizada em atmosfera inerte, a 450 °C, por 30 minutos antes do teste catalítico.

A taxa de reação e a conversão foram calculadas a partir das equações abaixo:

$$-r_A = \frac{F_{CO_0} X}{w} \quad (2)$$

$$X = \frac{(P_{CO_0} - P_{CO})}{P_{CO_0}} \cdot 100 \quad (3)$$

Nesta equação – r_A corresponde à taxa da reação, F_{CO0} à vazão de CO (em mol/min) admitida na alimentação, X é a conversão da reação, w é a massa de catalisador utilizada na reação p_{CO} é a pressão parcial do CO e p_{CO0} é a pressão parcial de CO na alimentação.

3.3 Avaliação catalítica

Os testes catalíticos foram realizados usando um sistema convencional com um reator de leito fixo à 1 atm. A mistura reacional empregada nos testes catalíticos é composta por $N_2:H_2O:C_2H_5OH = 91:8:1$ % vol. e foi gerada por vapores de etanol e de H_2O admitidos no sistema a partir de dois saturadores, mantidos a $5\text{ }^\circ\text{C}$ e a $52\text{ }^\circ\text{C}$, respectivamente. A temperatura, a massa do catalisador e a vazão da mistura foram de $400\text{ }^\circ\text{C}$, 50 mg e 50 mLmin^{-1} , respectivamente. Os catalisadores foram pré-tratados de acordo com o seguinte procedimento: secagem da amostra a $130\text{ }^\circ\text{C}$ por 30 min com vazão de N_2 (90 mLmin^{-1}); redução com vazão de H_2/N_2 a 10% (100 mLmin^{-1}) a $450\text{ }^\circ\text{C}$ por 1 h; finalmente, resfriamento em atmosfera inerte até a temperatura do teste catalítico.

As taxas de reação foram medidas em condições diferenciais (conversão $<10\%$), à pressão atmosférica e $400\text{ }^\circ\text{C}$. A corrente de saída do reator foi analisada *on-line*, durante 14 horas em fluxo, por cromatografia gasosa usando um CG Agilent 6890 equipado com dois detectores (condutividade térmica e ionização de chama), metanador e uma coluna Porapak-Q/60 ft, a cada 27 min, utilizando He como gás de arraste. Os detectores foram mantidos na temperatura de $200\text{ }^\circ\text{C}$ e o metanador a $375\text{ }^\circ\text{C}$. Os gases efluentes do reator passam pela coluna a uma vazão de 12 mLmin^{-1} , com rampa de temperatura de $5\text{ }^\circ\text{Cmin}^{-1}$, de $120\text{ }^\circ\text{C}$ a $220\text{ }^\circ\text{C}$.

A seletividade dos produtos foi definida pela razão entre a quantidade molar de carbono consumido para sintetizar um produto e a quantidade molar total de carbono consumido. Considerando a reação de síntese de acetona ($2\text{ CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{COCH}_3 + \text{CO}_2 + 4\text{ H}_2$ Reação 1), a maior seletividade à acetona que pode ser obtida é de 75%. As seletividades foram calculadas pela Equação 5. A conversão de etanol foi definida como a razão entre a quantidade de etanol consumido e a quantidade de etanol admitido na alimentação (Equação 6). Os valores de seletividade e conversão foram obtidos a partir de uma média desses dados calculados entre 10 e 14 h de reação. As equações utilizadas para taxa da reação, seletividades e conversão foram as seguintes:

$$-r_A = \frac{F_{A0}X}{w} \quad (4)$$

$$S_i = n_i X \frac{p_i}{p_{A0} - p_A} \cdot 100 \quad (5)$$

$$X = \frac{(p_{A0} - p_A)}{p_{A0}} \cdot 100 \quad (6)$$

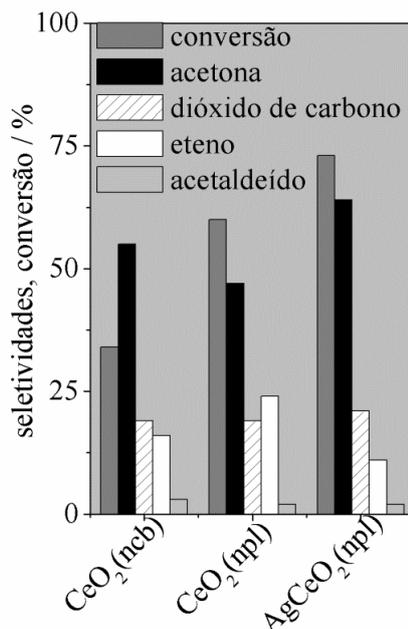
onde, $-r_A$ é taxa da reação, F_{A0} é a vazão de etanol na alimentação, X corresponde à conversão da reação, w é a massa de catalisador utilizada na reação, S_i é a seletividade do composto analisado, n_i é o fator relacionado à quantidade de carbonos do etanol que são necessários para formar o produto, p_i é a pressão parcial do produto em análise no tempo considerado, p_{A0} é pressão parcial de etanol na alimentação e p_A é a pressão parcial de etanol no tempo analisado.

4 RESULTADOS

Neste item, serão apresentados os resultados de avaliação catalítica, seguidos das caracterizações e interpretação dos resultados.

A Figura 16 mostra o comportamento catalítico dos catalisadores nanoestruturados na conversão do etanol, em presença de H₂O. Os principais produtos observados são acetona, CO₂, acetaldeído e eteno. Metano, CO, propeno e buteno também são gerados na reação, porém em seletividades muito baixas. O balanço de carbono destes testes catalíticos está em torno de 94%. Testes catalíticos para verificação de limitação difusional foram realizados e não apresentaram grandes variações, mostrando que problemas de difusão externa não devem estar presentes.

Figura 16 – Conversões de etanol e seletividades dos nanocatalisadores.



Legenda: A vazão, composição molar da mistura gasosa, massa do catalisador e a temperatura da reação foram 50 mLmin⁻¹, N₂:H₂O:C₂H₅OH = 91:8:1% vol, 50 mg e 400 °C, respectivamente.

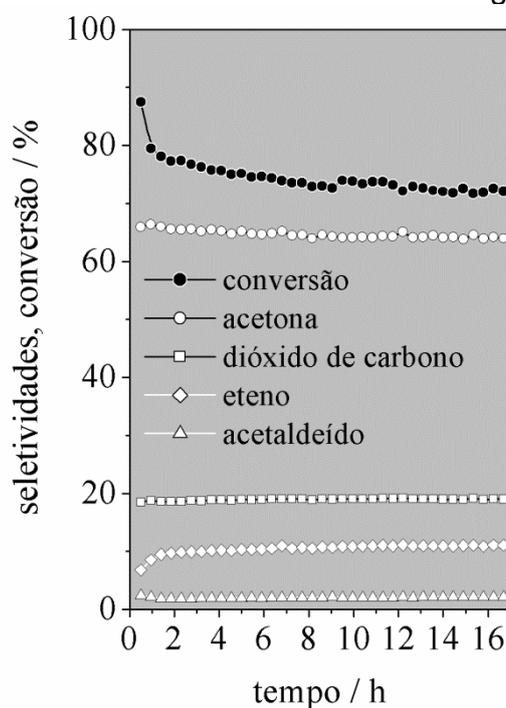
Fonte: O autor, 2021.

Como pode ser observado, os catalisadores CeO₂(npl) e AgCeO₂(npl) apresentam as maiores conversões, 60% e 73% respectivamente, quando comparados com o CeO₂(ncb) (34% de conversão). Adicionando Ag à CeO₂(npl), este catalisador exibe a maior seletividade à acetona (64%). Catalisadores CeO₂ e AgCeO₂ preparados por coprecipitação em trabalho anterior (~ 70 m²g⁻¹ e concentração similar de Ag) mostraram conversões muito

mais baixas (30% de conversão) quando comparados com $\text{CeO}_2(\text{npl})$ e $\text{AgCeO}_2(\text{npl})$, empregando as mesmas condições experimentais (LIMA et al., 2017).

O comportamento do catalisador $\text{AgCeO}_2(\text{npl})$ foi observado durante 16 h (Figura 17). A conversão diminuiu durante as duas primeiras horas, e as seletividades de eteno e acetaldeído também mudaram. Em seguida, pode-se observar uma ligeira queda da conversão atingindo o estado estacionário após 10 h. Os catalisadores $\text{CeO}_2(\text{ncb})$ e $\text{CeO}_2(\text{npl})$ apresentaram comportamento semelhante ao do catalisador promovido por Ag.

Figura 17 – Conversão de etanol e seletividades ao longo do tempo de $\text{AgCeO}_2(\text{npl})$.



Legenda: A vazão, composição molar da mistura gasosa, massa do catalisador e a temperatura da reação foram 50 mLmin^{-1} , $\text{N}_2:\text{H}_2\text{O}:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 91:8:1\%$ vol, 50 mg e $400 \text{ }^\circ\text{C}$, respectivamente.

Fonte: O autor, 2021.

As taxas de consumo de etanol e de formação de produtos, para a reação da acetona a partir do etanol, foram obtidas em condições diferenciais (conversão $<10\%$), pressão atmosférica e temperatura de $400 \text{ }^\circ\text{C}$. Os resultados destas taxas são mostrados na Tabela 3. Nesta tabela também são apresentadas as taxas de conversão do CO a $450 \text{ }^\circ\text{C}$ para a reação de deslocamento da água (WGS), que serão comentadas adiante e também a razão $\text{massa}_{\text{cat}}/\text{vazão}_{\text{etanol}/\text{H}_2\text{O}}$ utilizada nos testes para alcançar tal conversão.

Tabela 3 – Taxa de consumo de etanol ($-r_{\text{etanol}}$), taxas de formação da acetona (r_{acetona}), acetaldeído ($r_{\text{acetaldeído}}$) e eteno (r_{eteno}) a 400 ° C, taxa de conversão do CO a 450 °C ($-r_{\text{CO}}$) e tempo espacial dos catalisadores para o teste de taxa.

catalisadores	$-r_{\text{etanol}}$	r_{acetona}	$r_{\text{acetaldeído}}$	r_{eteno}	$-r_{\text{CO}}$	w/F gminmL ⁻¹
	/ $\mu\text{mol gcat}^{-1} \text{min}^{-1}$					
CeO ₂ (ncb)	217	32	66	5	12	20,6
CeO ₂ (npl)	743	106	318	25	35	5,3
AgCeO ₂ (npl)	1781	231	926	16	42	3,7

Fonte: O autor, 2021.

Os dados dos catalisadores CeO₂(npl) e AgCeO₂(npl) são apresentados na Tabela 4 e mostram valores mais altos para as áreas específicas em comparação com o CeO₂(ncb). Adicionando Ag à CeO₂(npl), ocorre uma ligeira diminuição no valor da área específica desse catalisador.

Tabela 4 – Áreas específicas (S), áreas superficiais microporosas (S_m) e concentração de Ag no catalisador AgCeO₂(npl).

catalisadores	S	S _m	Ag
	/ m ² g ⁻¹		/ wt. %
CeO ₂ (ncb)	66	5	0
CeO ₂ (npl)	116	24	0
AgCeO ₂ (npl)	96	23	0,013

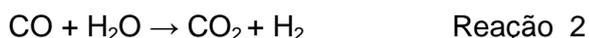
Fonte: O autor, 2021.

Os catalisadores sintetizados que empregam (NH₄)₂Ce(NO₃)₆ como precursor exibem taxas de consumo de etanol e formação de produtos muito mais altas do que o catalisador CeO₂(ncb) (Tabela 3). Vale ressaltar que, os valores mais baixos de taxas para o CeO₂(ncb) em comparação com os obtidos para o CeO₂(npl) não estão associados exclusivamente ao seu valor de área específica. Adicionando Ag à CeO₂(npl), as taxas de consumo de etanol e geração de produtos aumentam quando comparadas às obtidas para o CeO₂(npl), indicando que uma quantidade muito pequena de Ag pode modificar de forma expressiva o

comportamento catalítico (Tabela 4). Esses resultados estão alinhados com os mostrados na Figura 16.

O catalisador CeO₂(npl) exibe a maior seletividade ao eteno (Figura 16) e também a maior taxa de formação de eteno (Tabela 3). Adicionando Ag a CeO₂(npl), a geração de eteno é inibida e mais acetaldeído é formado. É interessante observar que a taxa de geração de acetaldeído é sempre muito maior que a de acetona. De fato, o acetaldeído é um intermediário da geração de acetona a partir do etanol (LIMA *et al.*, 2017; SILVA-CALPA *et al.*, 2017). Este resultado sugere que a formação de acetona a partir do acetaldeído parece ser o passo mais lento desta síntese.

Os dados da taxa de reação de deslocamento da água (*water gas shift*, WGS) estão apresentados na Tabela 3. O CeO₂ tem sido muito estudado como suporte na reação WGS (Reação 2). A literatura propõe alguns tipos de mecanismos para sistemas PM/CeO₂ (PM, metal precioso). O associativo considera as espécies formiato ou carboxil como intermediários (ARANIFARD; AMMAL; HEYDEN, 2014; ZONETTI *et al.*, 2014). Outros autores propõem o mecanismo redox (mecanismo de Mars van Krevelen), onde a oxidação do CO a CO₂ é conduzida pelos oxigênios da rede do CeO₂. Em seguida, ocorre a reoxidação do óxido pelo O gerado na dissociação da H₂O (ARANIFARD; AMMAL; HEYDEN, 2014; ZONETTI *et al.*, 2014). Considerando o mecanismo redox, a WGS tem duas etapas reacionais muito semelhantes às da síntese da acetona, ou seja, a oxidação do acetaldeído a carboxilato pelo O da rede cristalina do óxido considerado (oxidação do CO pelo oxigênio da rede do catalisador) e a recuperação destes O via dissociação da água.

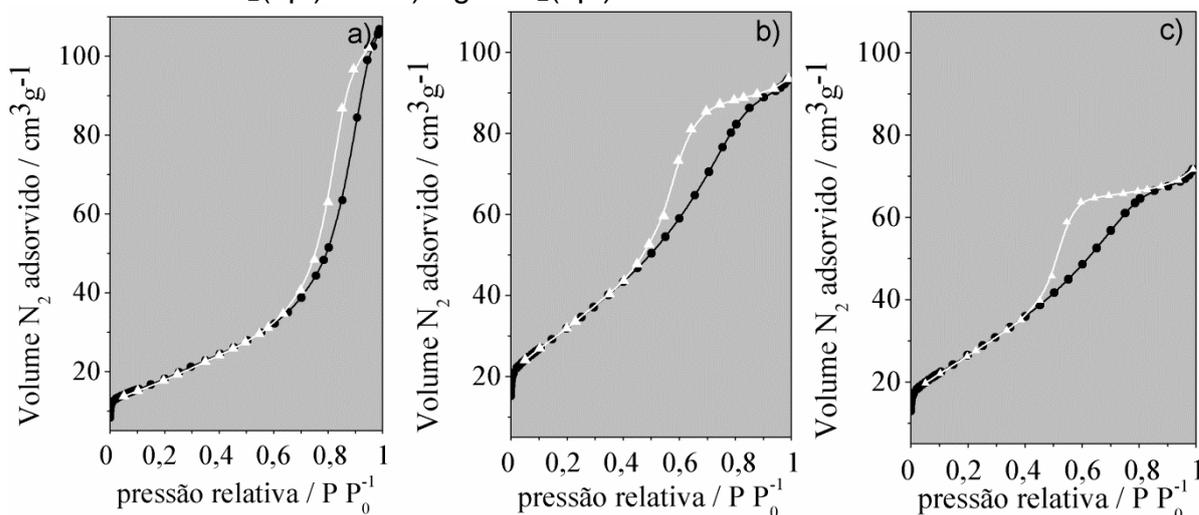


Avaliando as taxas dos nanocubos e dos nanopoliedros (Tabela 3) verifica-se que a taxa de consumo do CO para os nanopoliedros é 3 vezes maior que a dos cubos e a partir dos dados de área específica na Tabela 4, observa-se que esse resultado não é apenas um fator associado à superfície, mas confirma o melhor desempenho redox dos catalisadores nanopoliédricos. Comparando a taxa dos catalisadores nanopoliédricos observa-se que o catalisador que contém Ag apresenta taxa maior que aquele que não tem, mostrando que a prata altera as propriedades de redutibilidade tornando o catalisador mais ativo, e que este catalisador provavelmente apresenta maior capacidade de redução. Confrontando agora os dados de taxa de consumo do CO com a taxa de consumo do etanol para a reação de formação da acetona observada na Tabela 3, verifica-se que a relação entre estas taxas é mais alta porque ela está intimamente ligada à primeira etapa da reação de formação da acetona, a de desidrogenação do etanol e formação de acetaldeído. A etapa de oxidação do CO na reação WGS, equipara-se com a etapa de oxidação do acetaldeído, na reação de

síntese de acetona, e para esta etapa as taxas de formação da acetona e de consumo do CO podem ser comparáveis, tanto entre os nanopoliedros aos nanocubos, quanto após a Ag adicionada ao nanopoliedro.

A Figura 18 apresenta as isotermas de adsorção e dessorção de N_2 a $-196\text{ }^\circ\text{C}$ dos catalisadores $CeO_2(\text{ncb})$, $CeO_2(\text{npl})$ e $AgCeO_2(\text{npl})$, enquanto na Figura 19 são mostradas as distribuições de tamanho de poros dos catalisadores. O catalisador $CeO_2(\text{ncb})$ (Figura 18 a) apresenta isoterma classificada como tipo IV, com *loop* de histerese do tipo H3, característico da natureza mesoporosa dos materiais agregados de partículas lamelares que originam poros do tipo fenda conforme mostrado na Figura 19a (SING, 1985).

Figura 18 – Isotermas de adsorção e dessorção dos catalisadores a) $CeO_2(\text{ncb})$, b) $CeO_2(\text{npl})$ and c) $AgCeO_2(\text{npl})$.



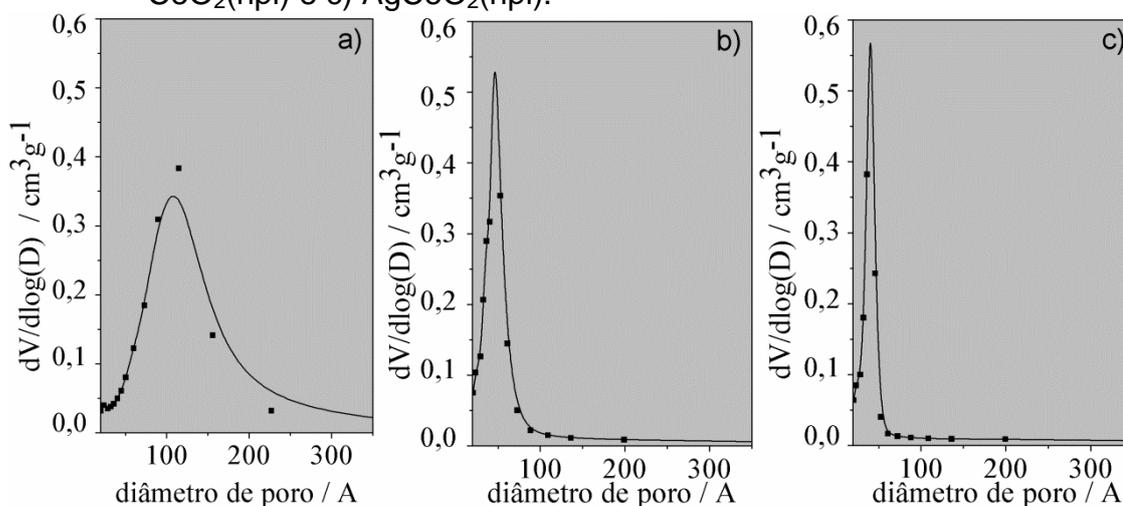
Fonte: O autor, 2021.

As Figura 18b e c mostram as isotermas de adsorção e dessorção dos catalisadores $CeO_2(\text{npl})$ e $AgCeO_2(\text{npl})$ onde se verifica um perfil de isoterma do tipo IV para os dois casos, associado à condensação capilar que ocorre nos mesoporos, com histerese do tipo H2. Neste sistema o ciclo de histerese pode estar associado a poros com gargalos estreitos e corpos largos, tipo garrafa, ou à distribuição de vazios interpartícula. É possível observar que o laço de histerese das amostras nanopoliédricas aparece em pressões relativamente mais baixas, indicando a presença de poros menores em relação aos nanocubos, fato que pode ser confirmado através da distribuição de poros apresentada na Figura 19, onde os óxidos nanopoliédricos exibem os tamanhos dos poros em torno de 1 e 10 nm, enquanto o $CeO_2(\text{ncb})$ apresenta poros com tamanhos maiores.

O número de sítios básicos e os perfis de TPD de CO_2 obtidos são exibidos na

Tabela 5 e na Figura 20, respectivamente. O catalisador $\text{CeO}_2(\text{npl})$ apresenta o maior número de sítios básicos fortes, enquanto o $\text{CeO}_2(\text{ncb})$ tem o menor número destes sítios. Assim, a morfologia do óxido modifica a basicidade dos mesmos. Além disso, adicionando Ag à $\text{CeO}_2(\text{npl})$, o número de sítios básicos fortes desse óxido diminui.

Figura 19 – Distribuição de tamanho de poros dos catalisadores a) $\text{CeO}_2(\text{ncb})$, b) $\text{CeO}_2(\text{npl})$ e c) $\text{AgCeO}_2(\text{npl})$.



Fonte: O autor, 2021.

A reação modelo de conversão do isopropanol foi empregada para descrever as propriedades ácidas e básicas dos catalisadores. De uma forma simplificada as taxas de geração de acetona e propeno podem ser associadas à basicidade e acidez dos catalisadores, respectivamente (GU *et al.*, 2006). A

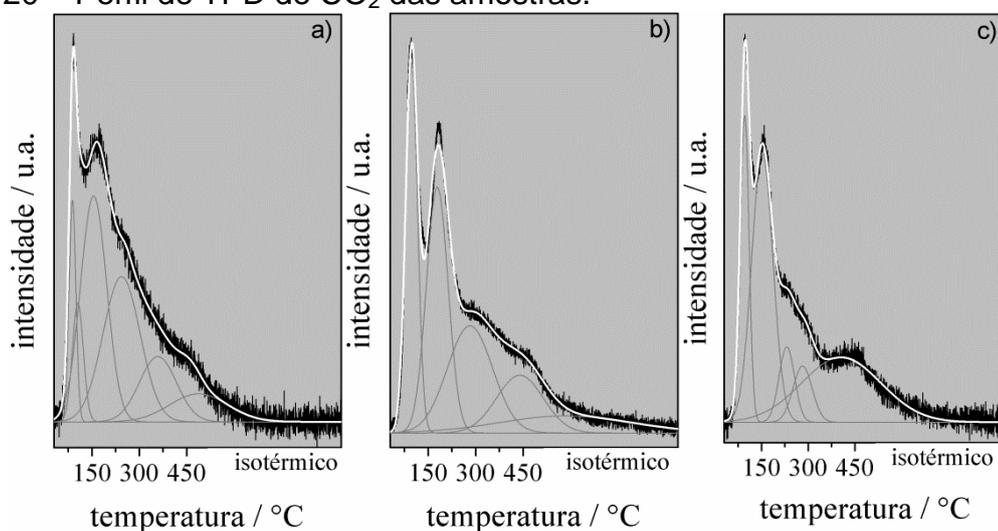
Tabela 5 mostra as taxas de formação de propeno e acetona dos três nanocatalisadores à base de CeO_2 . Por um lado, as taxas de formação de propeno observadas são muito baixas. De fato, a baixa acidez do óxido de CeO_2 foi determinada em trabalho anterior do grupo (LIMA *et al.*, 2017). Assim, pode-se inferir a baixa acidez dos três catalisadores preparados. Por outro lado, as taxas de formação da acetona dos catalisadores correlacionam-se com o número de sítios básicos fortes obtidos via TPD de CO_2 , confirmando a alta basicidade dos catalisadores preparados. Apesar das críticas que podem ser encontradas na literatura relacionadas a essa reação modelo, neste caso, essa técnica parece refletir de forma coerente as características ácido-básicas dos catalisadores (SPANIER *et al.*, 2001; VÉDRINE, 2015).

Tabela 5 – Número de sítios básicos fracos e médios (B_{f+m}) e sítios básicos fortes (B_F), taxas de formação de propeno (r_{prop}) e acetona (r_{acet}) para a conversão do isopropanol, consumo de H_2 no primeiro pico do TPR, energia de *band gap* (E_g) e área do EPR relacionada à concentração de vacâncias (A).

catalisadores	B_{f+m} / $\mu\text{moles g}_{cat}^{-1}$	B_F	r_{prop} / $\mu\text{moles g}_{cat}^{-1} \text{min}^{-1}$	r_{acet}	Consumo H_2 / mmol g^{-1}	E_g / eV	A / a.u
$CeO_2(ncb)$	65	14	$1,2 \times 10^{-3}$	3,8	0,20	3,0	1088
$CeO_2(npl)$	69	29	$3,6 \times 10^{-3}$	10,4	0,56	2,8	1484
$AgCeO_2(npl)$	44	22	$2,3 \times 10^{-3}$	8,6	0,55	2,8	2544

Fonte: O autor, 2020.

Figura 20 – Perfil de TPD de CO_2 das amostras.



Legenda: a) $CeO_2(ncb)$, b) $CeO_2(npl)$ e c) $AgCeO_2(npl)$.

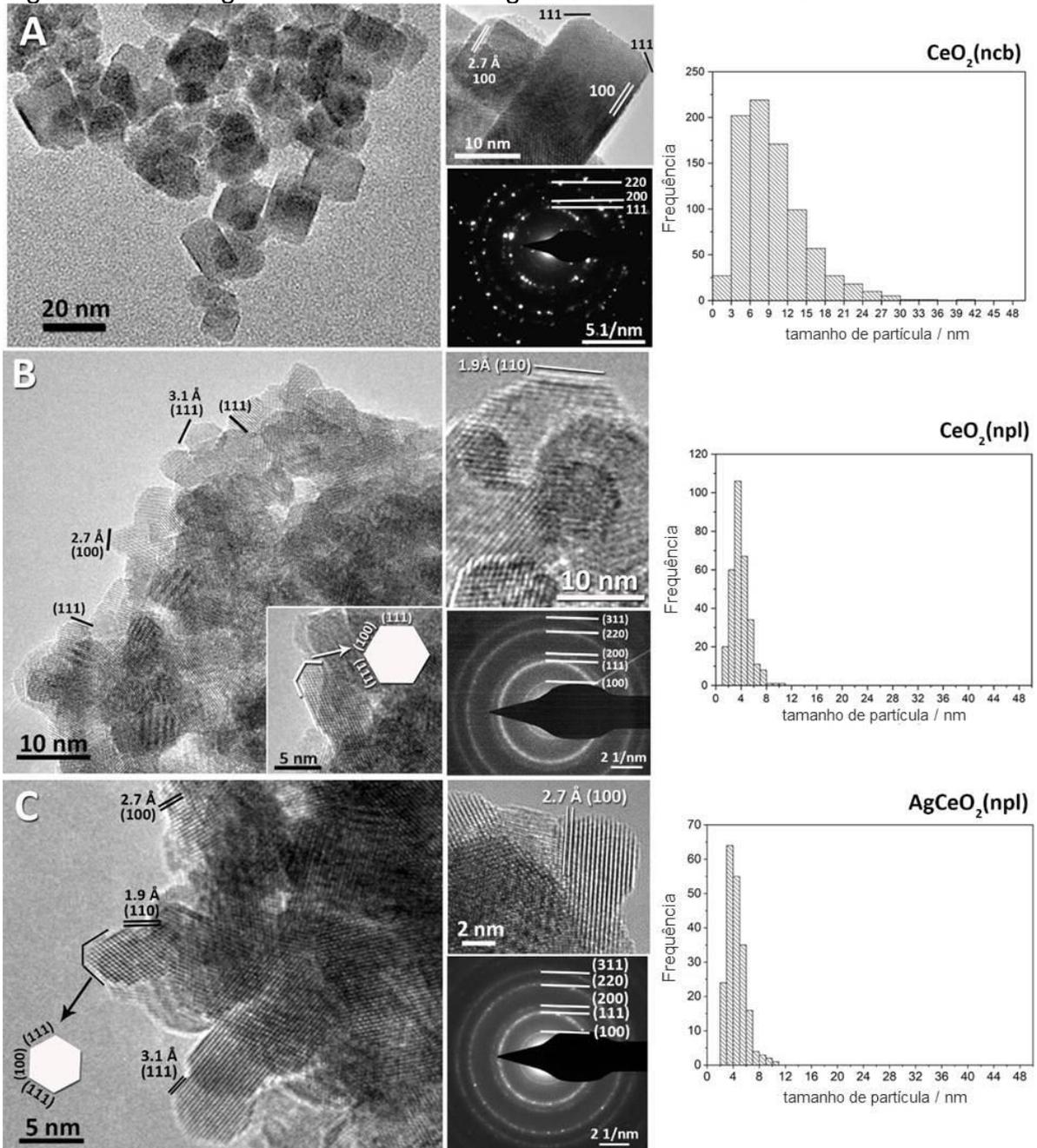
Fonte: O autor, 2020.

As imagens de HRTEM de $CeO_2(ncb)$, $CeO_2(npl)$ e $AgCeO_2(npl)$ são mostradas na Figura 21. A Figura 21A relacionada a $CeO_2(ncb)$ exibe pequenos cubos, a maioria deles com tamanhos variando em torno de 3 a 15 nm. Esta amostra apresenta os seguintes planos: (111) e (100) correspondentes às distâncias interplanares de 3,1 e 2,7 Å, respectivamente. O destaque inferior da Figura 21A também exibe a

difração de elétrons associados ao sistema cristalográfico de CeO_2 cúbica na fase fluorita (ICSD 72155). Este resultado também foi observado no difratograma (

Figura 43 – Apêndice A).

Figura 21 – Micrografias via MET e histograma dos catalisadores.



Legenda: A Figura B apresenta duas micrografias, onde a menor é um aumento da ampliação. A) $\text{CeO}_2(\text{ncb})$, B) $\text{CeO}_2(\text{npl})$ e C) $\text{AgCeO}_2(\text{npl})$. As pequenas imagens em destaque próximas à micrografia principal mostram, na parte superior, micrografias de alta resolução (HRTEM) e na parte inferior, difração de elétrons para cada catalisador preparado. As Figuras B e C também representam a transformada de Fourier de regiões específicas.

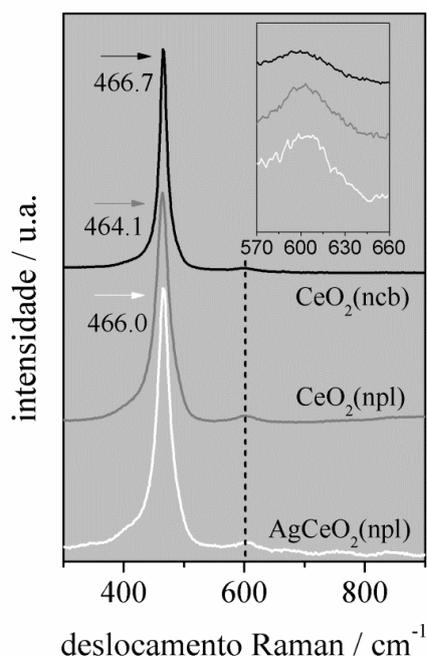
Fonte: O autor, 2021.

A Figura 21B mostra as partículas de $\text{CeO}_2(\text{npl})$ que são não apenas menores que as de $\text{CeO}_2(\text{ncb})$, mas também exibem uma morfologia diferente. Elas são semelhantes à nanopoliedros com tamanho de partículas variando em torno de 2-6 nm. Essa forma de partícula de CeO_2 também foi observada por Mai *et al.* (2005) ao usar o mesmo procedimento de síntese. O catalisador $\text{CeO}_2(\text{npl})$ expõe as faces (100) e (111) com distâncias interplanares de 2,7 e 3,1 Å, respectivamente. Além disso, a face (110) (distância interplanar de 1,9 Å) é observada no destaque da micrografia (parte superior) deste catalisador. Anéis de difração que são atribuídos a pequenos policristais de CeO_2 , aglomerados e orientados aleatoriamente, são representados na parte inferior da Figura 21B.

O catalisador $\text{AgCeO}_2(\text{npl})$ é exibido na Figura 21C. Adicionando Ag à $\text{CeO}_2(\text{npl})$, a morfologia da $\text{CeO}_2(\text{npl})$ não muda, enquanto o tamanho da partícula aumenta levemente, ou seja, é de cerca de 3-7 nm (vide histograma). O esquema de faces de poliedro evidencia os planos (111) e (100) obtidos através da transformada de Fourier de uma região selecionada, enquanto a micrografia principal mostra a face (110) (distância interplanar de 1,9 Å). O catalisador $\text{AgCeO}_2(\text{npl})$ representa as mesmas faces observadas para $\text{CeO}_2(\text{npl})$.

A Figura 22 mostra os espectros de espalhamento Raman dos catalisadores preparados.

Figura 22 – Espectro de espalhamento Raman.



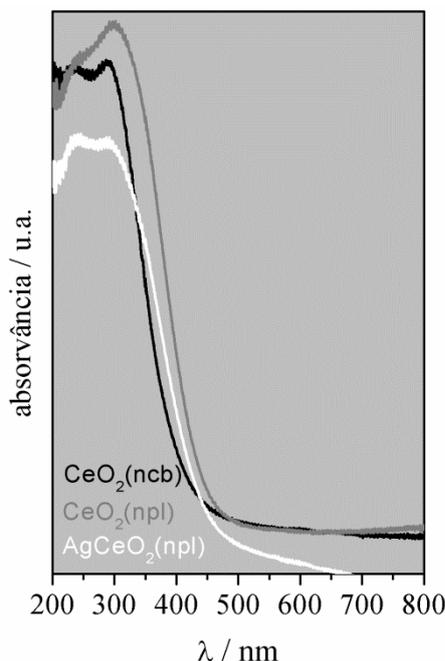
Fonte: O autor, 2021.

A banda em torno de 466 cm^{-1} é atribuída ao modo F_{2g} e corresponde a uma vibração simétrica de estiramento Ce-O da estrutura fluorítica da CeO_2 . Um deslocamento para energias mais baixas pode ser observado à medida que o tamanho das partículas de óxido diminui (conforme observado nos máximos de $\text{CeO}_2(\text{ncb})$ e $\text{CeO}_2(\text{npl})$) (SPANIER *et al.*, 2001). Esse fenômeno é menos intenso na presença de Ag. A Figura 22 (destaque) mostra picos de baixa intensidade em torno de 600 cm^{-1} . Essas vibrações podem ser atribuídas à presença de vacâncias de oxigênio localizadas preferencialmente na superfície do óxido de CeO_2 (CHANG *et al.*, 2012; MEHER; RANGA RAO, 2012). O espectro de $\text{CeO}_2(\text{ncb})$ exibe a menor absorção de intensidade. Assim, os catalisadores nanopoliédricos mostram mais vacâncias superficiais que o $\text{CeO}_2(\text{ncb})$. Os valores de *band gap* (E_g) foram calculados utilizando os espectros de absorção de UV-vis dos catalisadores à base de CeO_2 (

Figura 23). A

Tabela 5 mostra que os valores E_g de $\text{CeO}_2(\text{npl})$ e $\text{AgCeO}_2(\text{npl})$ são iguais e inferiores aos do catalisador $\text{CeO}_2(\text{ncb})$. De fato, o valor do *band gap* da CeO_2 varia de 2,7 a 3,4 eV, dependendo do método de síntese empregado (HO *et al.*, 2005). De acordo com Ansari *et al.* (2014) e Choudhury, B. e Choudhury, A. (2012) quanto maior a concentração de vacâncias de oxigênio e Ce^{3+} no óxido de CeO_2 , menor o valor do *band gap*. Assim, os óxidos de $\text{AgCeO}_2(\text{npl})$ e $\text{CeO}_2(\text{npl})$ possivelmente apresentam mais vacâncias de oxigênio, Ce^{3+} e defeitos na estrutura do que $\text{CeO}_2(\text{ncb})$. Este resultado está alinhado com a espectroscopia Raman.

Figura 23 – Espectros de absorção de UV-vis dos catalisadores nanoestruturados.



Fonte: O autor, 2021.

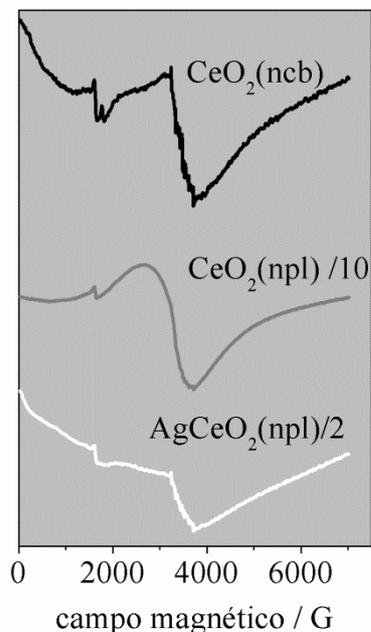
Os espectros de EPR dos catalisadores reduzidos estão representados na Figura 24 e Figura 25. Todos eles mostram sinais largos em torno de 3300 G, que são característicos da ordem ferromagnética, e podem ser atribuídos às vacâncias de O (ACKLAND; COEY, 2018). Os catalisadores $\text{CeO}_2(\text{ncb})$ e $\text{AgCeO}_2(\text{npl})$ apresentam sinais ferromagnéticos que atingem valores baixos de campo (menor que zero, veja setas pretas na Figura 25). O espectro do catalisador $\text{CeO}_2(\text{npl})$ também mostra esse comportamento, porém, em menor intensidade. Os sinais de EPR foram ajustados com curvas Lorentzianas completas e incompletas, e definição da linha de base em altos valores de campo (veja seta branca na Figura 25). As áreas mensuráveis de EPR associadas às vacâncias de O são mostradas na

Tabela 5. A $\text{AgCeO}_2(\text{npl})$ exibe o valor mais alto em comparação com os outros dois catalisadores (Figura 25). Considerando os valores mostrados na

Tabela 5 e também o alto sinal apresentado em baixo campo dos espectros de $\text{AgCeO}_2(\text{npl})$, pode-se sugerir que o catalisador promovido por Ag mostra grande quantidade de vacâncias em comparação com $\text{CeO}_2(\text{npl})$, quando ambos estão reduzidos. De fato, Ackland & Coey (2018) propuseram que o sinal de ordem ferromagnético das nanopartículas

de CeO_2 , à temperatura ambiente, está associado às vacâncias de O e depende do tamanho e morfologia das partículas e também da presença de dopantes.

Figura 24 – Espectro de EPR dos catalisadores reduzidos a 450 °C.

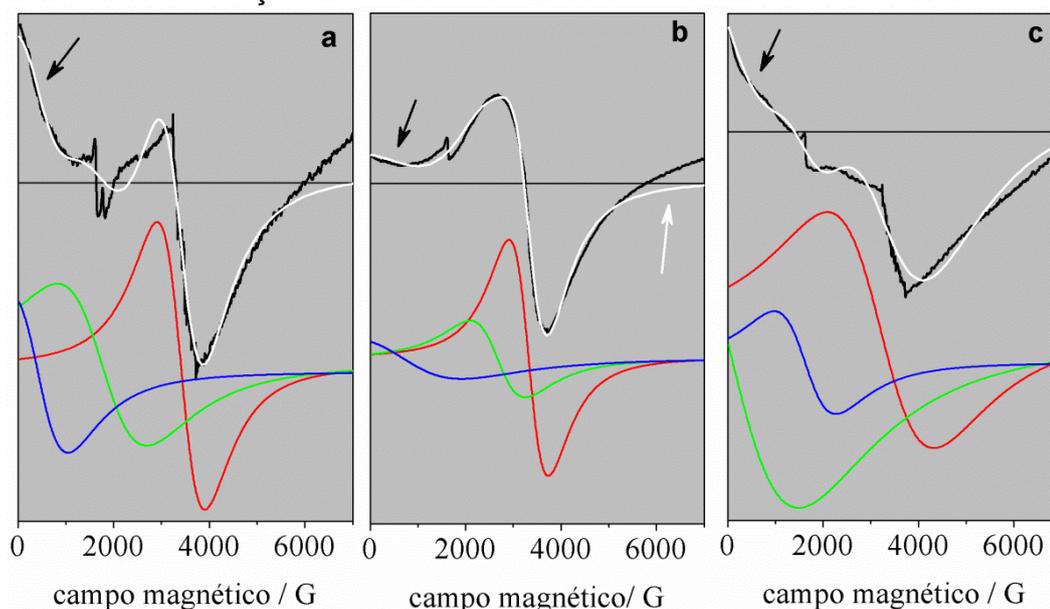


Fonte: O autor, 2021.

Os perfis TPR de H_2 dos catalisadores estão representados na Figura 26. Dois picos podem ser observados para cada amostra, conforme já observado por Letichevsky *et al.* (2005). De acordo com Perrichon *et al.* (1994) os de baixa temperatura estão associados à redução da superfície de óxido, enquanto os picos observados em alta temperatura estão associados à fase *bulk*. Os primeiros picos relacionados à $\text{CeO}_2(\text{ncb})$, $\text{CeO}_2(\text{npl})$ e $\text{AgCeO}_2(\text{npl})$ estão em 485, 438 e 315 °C, respectivamente. O catalisador $\text{CeO}_2(\text{ncb})$ mostra o máximo do pico atribuído à redução da fase *bulk* em 860 °C, enquanto $\text{CeO}_2(\text{npl})$ e $\text{AgCeO}_2(\text{npl})$ exibem o mesmo pico em 823 °C. A

Tabela 5 mostra o consumo de H_2 relacionado aos primeiros picos dos catalisadores preparados.

Figura 25 – Deconvolução das curvas de EPR dos catalisadores reduzidos.



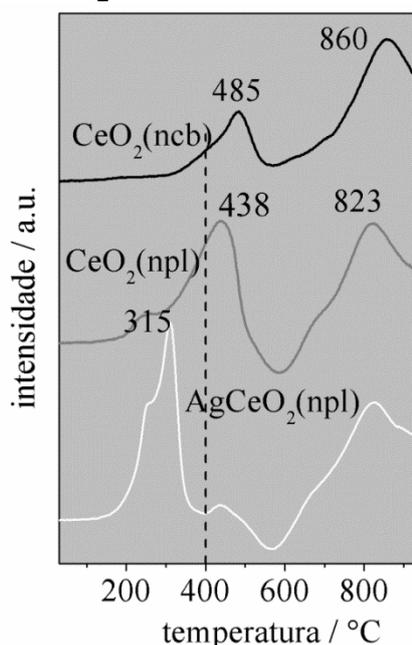
Legenda: a) $\text{CeO}_2(\text{ncb})$, b) $\text{CeO}_2(\text{npl})$ e c) $\text{AgCeO}_2(\text{npl})$. — espectro de EPR (dados experimentais); — espectro ajustado; — Lorentziana completa; — Lorentziana incompleta (a e c) e completa (b); — Lorentziana incompleta.

Fonte: O autor, 2021.

Comparando os perfis de $\text{CeO}_2(\text{ncb})$ e $\text{CeO}_2(\text{npl})$, pode-se inferir que a redutibilidade do catalisador muda com a morfologia. De fato, não apenas o primeiro pico de $\text{CeO}_2(\text{npl})$ ocorre em temperatura mais baixa em comparação com $\text{CeO}_2(\text{ncb})$, mas também o consumo de H_2 é maior (vide

Tabela 5). Ao adicionar Ag à $\text{CeO}_2(\text{npl})$, o ponto de máximo do primeiro pico deslocase 123 °C em direção à baixas temperaturas, enquanto o consumo de H_2 é quase o mesmo. Lima *et al.* (2017) também observaram essa mudança de temperatura ao adicionar Ag ao CeO_2 preparado por coprecipitação. Os perfis de TPR de ambos os catalisadores nanopoliédricos mostram um pico negativo em torno de 570 °C. De acordo com Perrichon *et al.* (1994), esses picos podem estar associados à presença de microporos (Tabela 4). Vale ressaltar que a redução de CeO_2 gera vacâncias de O e espécies de sítios coordenados insaturados (*coordinatively unsaturated sites - cus*).

Figura 26 – Perfis de TPR de H₂ dos catalisadores nanoestruturados.



Fonte: O autor, 2021.

Os espectros Raman e os valores de *band gap* baseados nos espectros de absorção de UV-Vis dos catalisadores oxidados mostram que CeO₂(npl) e AgCeO₂(npl) exibem a mesma quantidade de vacâncias, no entanto, mais do que o CeO₂(ncb). Os espectros de EPR do catalisador promovido por Ag reduzido mostram muito mais vacâncias que CeO₂(npl). Considerando os perfis TPR, pode-se inferir que em torno de 400 °C (temperatura de reação, veja a Figura 26), o catalisador AgCeO₂(npl) encontra-se muito mais reduzido que o CeO₂(npl) e o último mais reduzido que o CeO₂(ncb). Assim, a classificação da concentração de vacâncias dos catalisadores preparados reduzidos e oxidados é AgCeO₂(npl) > CeO₂(npl) > CeO₂(ncb) e AgCeO₂(npl) = CeO₂(npl) > CeO₂(ncb), respectivamente.

De acordo com Nolan *et al.* (2005) e Wu *et al.* (2012), a energia de formação de vacâncias de O dos planos cristalográficos de CeO₂ segue a sequência [110] < [100] < [111]. No caso dos catalisadores nanopoliédricos, as análises de HRTEM exibem o plano (110), enquanto para CeO₂(ncb), como é menos frequente, não foi observado. Assim, CeO₂(npl) e AgCeO₂(npl) podem gerar vacâncias mais facilmente do que o catalisador CeO₂(ncb). Além disso, os perfis de TPR de H₂ e os dados de EPR mostram que a presença de Ag promove a formação de vacâncias. Isso ocorre devido ao enfraquecimento da ligação Ce-O (JING *et al.*, 2014; NEGI *et al.*, 2019).

De fato, os catalisadores que apresentam maior redutibilidade e menor energia de formação de vacâncias de O não apenas geram vacâncias mais facilmente, mas também exibem um número maior dessas espécies quando reduzidas. A classificação AgCeO₂(npl) >

$\text{CeO}_2(\text{npl}) > \text{CeO}_2(\text{ncb})$ pode ser considerada tanto para o número de vacâncias quanto para a facilidade com que as vacâncias são formadas.

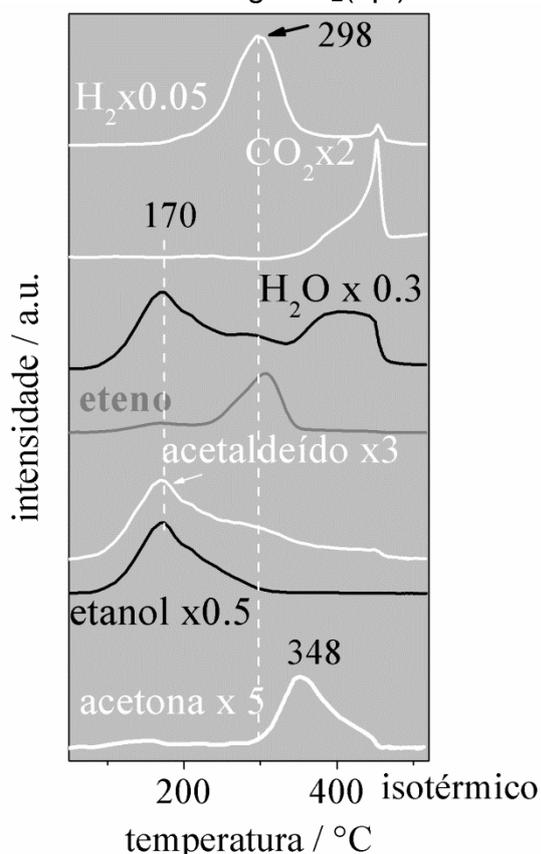
O segundo passo da síntese de acetona está relacionado à geração dessa cetona a partir de acetaldeído. De acordo com a literatura, muitos mecanismos foram sugeridos para essa etapa (HAYASHI *et al.*, 2014; MATHEUS *et al.*, 2018; MURTHY *et al.*, 1988; NAKAJIMA *et al.*, 1989; NAKAJIMA; YAMAGUCHI; TANABE, 1987). Assim, será analisada a correlação entre as taxas de geração de acetona e as propriedades redox do catalisador, a fim de verificar se o mecanismo redox é capaz de descrever a geração de acetona a partir do acetaldeído.

O TPD de etanol empregando o $\text{AgCeO}_2(\text{npl})$ é representado na Figura 27, que mostra os perfis de H_2 , CO_2 , H_2O , etileno, acetaldeído, etanol e acetona. A dessorção de etanol, H_2O e acetaldeído ocorre na mesma temperatura (170 °C). Esses dados sugerem que o acetaldeído é gerado pela desidrogenação oxidativa do etanol devido à síntese simultânea da água. Essa reação reduz o catalisador, ou seja, gera vacâncias O (LIMA *et al.*, 2017). Nesta temperatura também é formada uma pequena quantidade de CO_2 . Aumentando a temperatura, etileno e H_2O são sintetizados através da desidratação do etanol. De fato, eteno, H_2O e H_2 mostram bandas com máximos em torno de 298 °C. Pode-se sugerir que a H_2O se dissocia nas vacâncias de O do catalisador, gerando H_2 e oxidando o catalisador (CHEN *et al.*, 2013a). Nesta mesma temperatura (298 °C), emerge o pico de acetona que pode ser formado pela oxidação do acetaldeído seguida pela condensação do acetato. Em temperaturas mais altas, o CO_2 é um subproduto da síntese de acetona.

O TPD de etanol mostra que a geração de acetaldeído a partir de etanol é o primeiro passo da síntese de acetona, o que está de acordo com os dados da Tabela 3 e trabalhos anteriores (LIMA *et al.*, 2017; SILVA-CALPA *et al.*, 2017). Portanto, a taxa de consumo de etanol nessa reação em cascata depende do comportamento do catalisador na reação de desidrogenação oxidativa.

O mecanismo da desidrogenação oxidativa do etanol pode ser descrito da seguinte forma: primeiro, o etóxido é formado pela abstração do H do grupamento OH do etanol; a seguir, o aldeído é gerado pela abstração das espécies α -H do etóxido pelos sítios básicos fortes; depois, H_2O é dessorvida formando uma vacância de O na superfície do catalisador. O passo de abstração de α -H é identificado como aquele limitante da taxa (*rate limiting step* - rls) ou mais lento da desidrogenação oxidativa do etanol (DI COSIMO *et al.*, 1998; GANDUGLIA-PIROVANO, 2015). A formação da água vem da interação dos H com o O da rede do catalisador.

Figura 27 – TPD de etanol do catalisador $\text{AgCeO}_2(\text{npl})$.



Fonte: O autor, 2021.

De acordo com a literatura (DI COSIMO *et al.*, 1998; GANDUGLIA-PIROVANO, 2015), sítios básicos fortes são relevantes para a reação de desidrogenação oxidativa. A Tabela 3 e

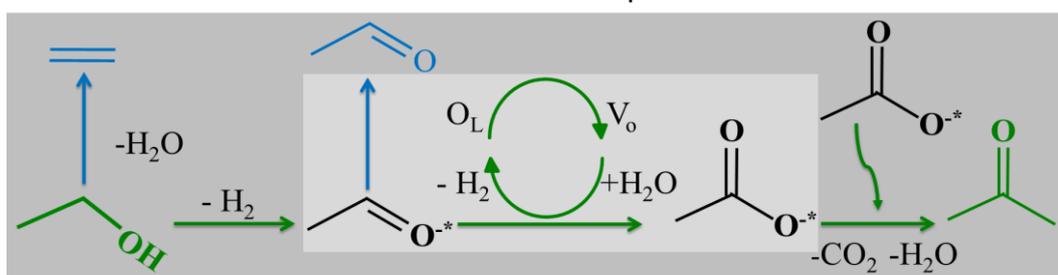
Tabela 5 mostram que, ao adicionar Ag a $\text{CeO}_2(\text{npl})$, o número desses sítios diminui, enquanto a taxa de síntese de acetaldeído aumenta. Assim, esses sítios básicos podem promover a reação de desidrogenação. No entanto, elas não são as espécies mais importantes. De fato, sabe-se que as vacâncias de O são sítios básicos fortes (METIU *et al.*, 2012). Recentemente, Chagas *et al.* (2019) propuseram que as vacâncias de O se comportam como sítios básicos fortes de Brønsted na *r/s* da desidrogenação do etanol. De fato, a reação de desidrogenação oxidativa mostra a mesma *r/s* que a desidrogenação do etanol.

Observa-se que quanto maior o número de vacâncias quando os catalisadores estão reduzidos (ver sequência), maior a taxa de formação de acetaldeído (Tabela 3). Portanto, pode-se sugerir que as vacâncias de O participem das *r/s* da geração de acetaldeído. Além disso, quando são criadas vacâncias de O, espécies *cus*, que são sítios ácidos (Ce^{+3}), também são formadas (CHAGAS *et al.*, 2019). De fato, as espécies etóxido podem ser

adsorvidas nos sítios *cus*. Como resultado, pares de vacâncias de oxigênio e espécies *cus* podem ser os sítios onde ocorre a reação de desidrogenação oxidativa.

Considerando os resultados do TPD de etanol (Figura 27), pode-se sugerir que essa geração da acetona é o passo mais lento dessa síntese em cascata, pois é sintetizada em temperatura mais alta (Figura 28). Alterando a morfologia de nanocúbico para nanopoliédrico e também adicionando Ag ao último, a taxa de geração de acetona aumenta (Tabela 3). Há também um aumento na tendência de geração de vacâncias. De acordo com Lima *et al.* (2017), Silva-Calpa *et al.* (2017) e Matheus *et al.* (2018) essa etapa pode ser descrita da seguinte forma: primeiro, o acetaldeído é oxidado em espécies acetato pelo O da rede do óxido, gerando vacâncias de O e espécies *cus*; então, esses carboxilatos condensam e sintetizam acetona e CO₂; finalmente, a H₂O se dissocia nas vacâncias e reoxida o catalisador. Portanto, a geração de acetato (oxidação do acetaldeído) pode ocorrer pelo mecanismo MvK, sendo H₂O o agente oxidante. Segundo Kumar *et al.* (2018) a condensação das espécies acetato (cetonização) ocorre em sítios ácidos e básicos, sendo esta reação muito rápida a temperaturas superiores a 300 °C. Além disso, a dissociação de H₂O também é um passo muito rápido (CHEN *et al.*, 2013a; GONZALEZ *et al.*, 2019; LIMA *et al.*, 2017). Assim, o passo mais lento da síntese de acetona a partir do acetaldeído pode ser a oxidação do aldeído ou a formação de acetato.

Figura 28 – Mecanismo de síntese da acetona a partir do etanol.



Legenda: * espécies adsorvidas

Fonte: O autor, 2020.

De acordo com McFarland *et al.* (2013), a etapa mais lenta da oxidação MvK é a captação de oxigênio da rede de óxidos e não a inserção de O nas moléculas a serem oxidadas. Como consequência, o catalisador que gera vacâncias mais facilmente deve ser o mais ativo para a formação de acetato. Esses resultados estão alinhados com os resultados experimentais descritos acima (Tabela 3). De fato, quanto mais fácil a geração de vacâncias nos catalisadores à base de CeO₂, maior será a taxa de síntese de acetona. Esse resultado sugere que a hipótese do mecanismo MvK pode estar correta.

A abstração de O da rede de óxidos é a etapa mais lenta da síntese de acetona a partir do acetaldeído, que é a etapa mais lenta da reação de síntese da acetona a partir do etanol. Portanto, pode-se destacar a relevância do mecanismo MvK neste sistema de reação.

A taxa de consumo de etanol e a geração de acetaldeído aumentam à medida que mais vacâncias de O são geradas. Esse mecanismo mostra que o H da desidrogenação oxidativa e também o acetaldeído, são capazes de promover a geração de vacâncias de O, sendo a abstração de O muito mais fácil de ocorrer no caso do primeiro (veja a Figura 27).

A maioria das propostas de mecanismo para a síntese de acetona é baseada nas propriedades ácidos e básicas dos catalisadores (HAYASHI *et al.*, 2014; ZONETTI *et al.*, 2019). Comparando os dados de acidez e basicidade (

Tabela 5), dos catalisadores à base de CeO_2 , com suas taxas de formação de acetona (Tabela 3), pode-se inferir que não há correlação entre essas propriedades e o comportamento catalítico.

A principal característica do mecanismo Mars van Krevelen é o uso do O da rede do óxido (catalisador) como agente oxidante da espécie intermediária. De fato, a correlação entre a facilidade de fornecer O da rede do CeO_2 (durante sua redução) e o comportamento catalítico desses óxidos na síntese de acetona a partir do etanol, mostra a relevância do mecanismo MvK para esse sistema de reação.

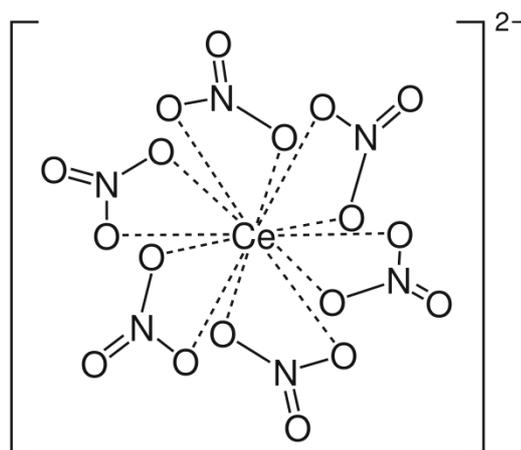
Os três catalisadores preparados geram etileno como subproduto da síntese de acetona a partir do etanol. A competição entre desidrogenação e desidratação do etanol ocorre em muitos sistemas nos quais o etanol é empregado como matéria-prima. Considerando que esses catalisadores não apresentam sítios ácidos fortes e de acordo com Di Cosimo *et al.* (1998), o eteno pode ser sintetizado empregando pares de sítios ácidos e básicos fortes. Por um lado, pode-se inferir que existe uma correlação linear entre a taxa de formação de eteno (Tabela 3) e o número de sítios básicos fortes obtidos pelo TPD de CO_2 (

Tabela 5). Por outro lado, a Tabela 3 mostra que o catalisador promovido por Ag gera menos eteno que $\text{CeO}_2(\text{npl})$, apesar de sua maior concentração de vacâncias de O (que também são sítios básicos fortes). Portanto, pode-se sugerir que as vacâncias de O estejam associadas principalmente ao processo de síntese de acetona e os sítios básicos fortes (TPD de CO_2) à desidratação do etanol.

Dois precursores diferentes de cério, $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ ou $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$, foram empregados na síntese de CeO_2 . A solução aquosa de $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ mostra um complexo icosaédrico de coordenação 12 estável, no qual os seis ligantes NO_3^- são ligados

a Ce^{4+} no modo quelato por dois átomos de oxigênio ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_6^{2-}$) (Figura 29), enquanto $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ em solução aquosa forma Ce^{3+} . Assim, o comportamento químico dessas espécies durante a preparação pode ser distinto. Conseqüentemente, esses dois precursores de cério geram óxidos com diferentes morfologias, propriedades físico-químicas e reatividade (LETICHEVSKY *et al.*, 2005).

Figura 29 – Ânion hexanitratocerato.



Fonte: WIKIPEDIA, 2020.

O catalisador $\text{AgCeO}_2(\text{npl})$ é um sistema promissor para a síntese de acetona a partir do etanol, pois mostra não apenas alta atividade e seletividade à acetona, mas também baixa seletividade ao eteno. Além disso, os catalisadores de CeO_2 nanoestruturados são ferramentas muito úteis para mostrar a relevância das vacâncias de O e o caráter redox do mecanismo de síntese de acetona.

CONCLUSÕES

Três catalisadores baseados em CeO_2 nanoestruturados foram sintetizados empregando dois precursores diferentes de Ce e Ag como dopante. Apesar de serem catalisadores promissores para a síntese de acetona a partir do etanol, eles foram empregados como ferramentas para descrever o mecanismo dessa reação. Os catalisadores preparados empregando $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ mostram partículas nanopoliédricas, enquanto que, quando $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ é usado, nanocubos são sintetizados. Os nanopoliedros apresentam o plano cristalino (110), o mais promissor para a formação de vacâncias, enquanto nos nanocubos este plano não foi observado. Sendo assim, os nanopoliedros não apenas geram vacâncias de O mais facilmente, mas também exibem um número maior dessas espécies quando reduzidos. Além disso, dopando o óxido nanopoliédrico com Ag, essas propriedades são aprimoradas.

As vacâncias de O participam como sítios básicos de Brønsted na etapa limitante da taxa da reação de desidrogenação oxidativa do etanol, que é a primeira etapa deste sistema em cascata. A abstração de O da rede de óxidos é a etapa mais lenta da síntese de acetona do acetaldeído, que é a etapa mais lenta da síntese de acetona a partir do etanol. De fato, quanto mais fácil a geração de vacâncias, maior a taxa de síntese de acetona. Este resultado está alinhado com o mecanismo MvK, no qual o acetaldeído abstrai O da rede de CeO_2 formando espécies de acetato e vacâncias de O. Considerando o comportamento catalítico desses três catalisadores, pode-se propor que a etapa mais lenta da síntese de acetona a partir do etanol exibe uma característica redox relevante.

VERIFICAÇÃO DO MECANISMO PROPOSTO PARA A SÍNTESE DA ACETONA A PARTIR DO ETANOL ATRAVÉS DA DOPAGEM DE CeO_2 COM METAIS DE TRANSIÇÃO (AG, PT E PD)

5 REVISÃO BIBLIOGRAFICA

No Capítulo 1 foi apresentada uma proposta para o mecanismo da reação da acetona a partir do etanol, utilizando catalisadores nanoestruturados de CeO_2 dopados com Ag, onde foi identificado que a etapa mais lenta desta reação ocorre através do mecanismo MvK , muito bem justificado nesses catalisadores. Nesta etapa do trabalho, o Capítulo 2 vem propor o uso de catalisadores de óxido de cério convencionais (preparados por precipitação) e impregnados/dopados com uma porcentagem ínfima de alguns metais de transição (Ag, Pt ou Pd), com o intuito de verificar se o mecanismo proposto também se aplica.

5.1 Dopagem de catalisadores

Como já visto no capítulo anterior, a atividade catalítica de um óxido pode ser beneficiada com a adição de pequenas quantidades de um metal a fim de realizar uma dopagem, gerando vacâncias e aumentando sua capacidade oxirredutora. Esta dopagem pode ativar os oxigênios próximos ao metal tornando o catalisador mais reativo, influenciando todo o comportamento catalítico através do tamanho das espécies de metal que compõe o catalisador (*single atoms*, *nanoclusters* ou nanopartículas) (LIU; CORMA, 2018).

O tamanho da partícula suportada, assim como esta partícula está dispersa no suporte é de essencial importância para a catálise heterogênea, e os conhecimentos acerca da influência do tamanho dos materiais suportados vêm sendo acumulados ao longo de algumas décadas (BOUDART, 1969). Considerando o crescente interesse por materiais em nanoescala, o passar dos anos levou ao desenvolvimento da nanociência o que gerou o surgimento de técnicas de caracterização capazes de visualizar nanopartículas.

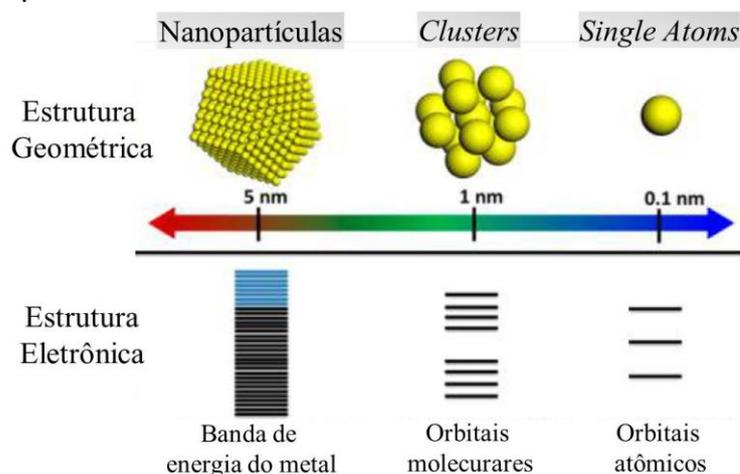
Boudart (1969) relatou em seu estudo diversos trabalhos onde, com as ferramentas disponíveis na época (quimissorção de gases e microscopia eletrônica de varredura) os pesquisadores puderam mostrar a importância da estrutura com a reatividade e classificar

reações como sensíveis ou insensíveis à estrutura. Atualmente, é possível observar uma única partícula de metal, ou *single atoms*, através de microscopia eletrônica com correção de aberração, ou ainda partículas subnanométricas podem ser estudadas por espectroscopia de absorção de raios X (XAS) em seu ambiente de coordenação sob condições de reação (ALARAWI; RAMALINGAM; HE, 2019).

A adição de pequenas quantidades de um metal em um óxido tem atraído muita atenção no ramo da catálise, por causa das diversas vantagens que se pode obter a partir desta prática, como a redução da quantidade de metal adicionado e, conseqüentemente, de um menor custo de produção dos catalisadores, e ainda explorar as vacâncias ou defeitos dos materiais. Além disso, evita-se também a possibilidade de sinterização ou agregação das partículas metálicas. Para que este processo seja eficiente é necessário que haja uma boa dispersão do material adicionado e quanto maior for esta dispersão, maior a possibilidade que se tenha a presença de átomos isolados. Amostras com metais muito dispersos tendem a perder seu comportamento metálico, podendo desenvolver níveis eletrônicos discretos ou sofrer outras mudanças eletrônicas devido a restrições da mecânica quântica (ZAERA, 2013). Durante um processo envolvendo uma reação de oxidação catalítica quando a superfície do catalisador está coberta por oxigênio, as amostras com metal muito disperso acabam se comportando de maneira bem diferente das amostras com cristais maiores quando apenas uma monocamada de oxigênio pode não ser perturbadora para o sistema (BOUDART, 1969). Quando a partícula de metal é grande ela pode interagir com o oxigênio sem necessariamente modificar a superfície do óxido onde está inserida.

Partículas metálicas abaixo de 1 nm possuem propriedades eletrônicas fortemente diferenciadas nesta escala, como mostrado na Figura 30, por isso apresentam reatividade diferente de nanopartículas maiores.

Figura 30 – Estruturas geométricas e eletrônicas dos *single atoms*, *clusters* e nanopartículas.



Fonte: Adaptado de Liu *et al.*, 2018.

No Capítulo 1 já foi comentado que quando o tamanho da partícula de um catalisador é reduzido para escala nanométrica ocorre uma maior relação área específica por volume, aumentando, portanto, a proporção de átomos na superfície do material. Assim, se as dimensões diminuem ainda mais, a estrutura atômica da superfície, a estrutura eletrônica e os defeitos do material mudarão significativamente e como consequência a atividade catalítica pode ser melhorada (LIANG; HAO; SHI, 2015). O limite para a diminuição de tamanho são os átomos isolados, ou *single atoms*.

5.2 Óxido de cério dopado com metais nobres

Jiang *et al.* (2020) desenvolveram materiais estáveis de átomo isolado, e investigaram o efeito da interação metal-suporte com a Pt em superfícies de CeO₂(100), CeO₂(110) e CeO₂(111), a partir de cálculos teóricos de DFT e um mecanismo de estabilização baseado na formação da interface Pt-O-Ce. Este mecanismo causa uma distorção espontânea na superfície a fim de manter a termodinâmica estável através das fortes interações metal-suporte, onde os átomos de platina são estabilizados nas vacâncias de oxigênio da CeO₂,

O Pd é conhecido por sofrer facilmente redução e oxidação e por isso também será avaliada a dopagem deste metal no óxido de cério. Spezzati *et al.* (2019) avaliaram a superfície de catalisadores contendo 1% Pd (m/m) suportado em nanobastões e nanocubos de CeO₂, cuja superfície é predominantemente formada pelos planos expostos (111) e (100) respectivamente, na reação de oxidação do CO. A partir de cálculos de DFT foi possível desenvolver o ciclo catalítico e verificou-se que o mecanismo ocorre via Mars van Krevelen, onde o CO é oxidado pelos oxigênios da rede do óxido e posteriormente o átomo de O fora da rede migra para a vacância de O na superfície.

5.3 Reação de oxidação utilizando óxidos

Na década de 80 foi verificada a importância da atividade de nanopartículas de Au (menores que 2,5 nm) em determinados óxidos ativos, especialmente em baixas temperaturas para oxidação do CO (HARUTA *et al.*, 1987). Esta atividade não foi observada em Au mássico e tão pouco em óxidos inertes ou não redutíveis. Valden e Goodman (1998) mostraram que existe uma correlação associada ao maior *band gap* nos catalisadores com menores partículas de Au e à maior atividade do catalisador com estas nanopartículas para oxidação do CO. Outros autores também relataram este efeito do tamanho na atividade catalítica da reação de oxidação do CO utilizando Pt como metal (BONANNI *et al.*, 2014; HEIZ *et al.*, 1999; WATANABE *et al.*, 2011).

DeRita *et al.* (2017) em um estudo com a reação de oxidação do CO, compararam catalisadores de Pt/TiO₂ de átomos isolados e aglomerados de partículas metálicas de Pt. Os pesquisadores verificaram que, após assumir que os átomos interfaciais de Pt são sítios únicos ativos para esta reação, os catalisadores com Pt isolada são mais ativos, em base de Pt/g comparando com aglomerados de Pt metálica de 1 nm. Em relação ao TOF, a Pt isolada também apresentou melhor desempenho que o *cluster* de 1 nm. Isto ocorre porque a Pt isolada apresenta toda a sua interface em contato com o suporte induzindo a redução do óxido. Já os *clusters* possuem parte dos átomos sobrepostos, diminuindo a interface com o óxido e consequentemente a redução e atividade do catalisador, conforme ilustrado na Figura 31.

Figura 31 – Proposta para os sítios ativos de Pt isolada e clusters de Pt metálica.



Fonte: Adaptado de DERITA *et al.*, 2017.

Segundo Cargnello *et al.* (2014), a dependência do tamanho das partículas de metal no suporte não foi influenciada pelo ambiente da reação. A reação de oxidação do CO realizada com excesso de oxigênio ou de CO apresentaram a mesma faixa de energia de ativação (entre 40 a 70 kJ mol⁻¹) para todas as amostras estudadas. Já quando as amostras

foram analisadas em relação ao tamanho do metal depositado no suporte de CeO_2 , apresentaram uma diferença significativa na atividade catalítica, mostrando que a oxidação do CO por metais do grupo VIII neste óxido é dependente do tamanho. Este experimento mostra conclusivamente que a oxidação do CO pelos metais do grupo VIII depositados no CeO_2 é dependente do tamanho, com uma participação direta na reação dos átomos do metal no perímetro e do oxigênio da superfície da cérria, e que o Ni em contato com a cérria exibe taxas semelhantes às de Pd ou Pt. Estes resultados demonstram que o uso de nanopartículas selecionadas por tamanho pode identificar sítios cataliticamente ativos.

Wang *et al.* (2017) mostraram que, a partir do mecanismo MvK, a água pode auxiliar a reação de oxidação do CO utilizando um catalisador de átomos isolados com 0,22% Pt/ CeO_2 . Os autores relatam que a água auxilia a reação de oxidação do CO em Pt ocorrendo a partir do grupo hidroxila da água dissociada em Ce para produzir um intermediário carboxila, e este intermediário desidrogenado, com a ajuda de um grupo hidroxila da rede do óxido de Ce, para gerar CO_2 e água. O processo geral é mais fácil do que a reação direta do CO com o oxigênio da rede, resultando em maior atividade para a oxidação do CO. Este processo foi confirmado a partir de cálculos de DFT e revelam que a água afeta profundamente o processo de reação para a oxidação do CO com menor barreira de reação, sendo responsável por cerca de metade do CO_2 formado no fim da reação.

A dopagem de um óxido é de fato uma ferramenta muito interessante especialmente quando do uso de baixíssimos teores de metais nobre. Estes catalisadores serão estudados na avaliação do mecanismo de síntese da acetona a partir do etanol.

6 OBJETIVO

O objetivo é estabelecer o papel de metais nobres (Ag, Pt e Pd) como promotores da CeO_2 , seu uso na reação de síntese da acetona a partir do etanol e verificar se o mecanismo desta reação segue àquele proposto no Capítulo 1.

6.1 Objetivos específicos

- Preparar óxido de cério a partir do método de precipitação convencional e dopar este óxido com Ag, Pt e Pd, através da impregnação com diferentes teores;
- Avaliar o efeito da adição de teores baixíssimos dos metais selecionados, a fim de verificar as características redox dos catalisadores;
- Analisar em termos de atividade e seletividade o melhor sistema catalítico.
- Avaliar se o mecanismo de reação proposto anteriormente é aplicável para o novo conjunto de catalisadores.

7 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

7.1 Síntese dos catalisadores de CeO₂

O óxido de cério utilizado como catalisador foi preparado através do método de precipitação utilizando como precursor o nitrato de cério amoniacal [(NH₄)₂Ce(NO₃)₄] (Sigma Aldrich, ≥ 99,99%), baseado na síntese de Letichevsky *et al.* (2005). Primeiramente, 31,9 g de nitrato de cério foram dissolvidos em 145 mL de água ultrapura (mili-Q) de forma a se obter uma solução com concentração de 0,4 mol L⁻¹ de íons Ce⁴⁺. Em seguida, o hidróxido de cério foi precipitado com o gotejamento lento em excesso de hidróxido de amônio (NH₄OH) concentrado (26-32%) (88 mL), sob agitação vigorosa. Logo após a formação do precipitado, a suspensão foi mantida em agitação por 30 minutos e temperatura ambiente. Depois, a suspensão foi filtrada a vácuo e o sólido obtido foi lavado com água ultrapura (mili-Q) até atingir pH neutro. O material obtido foi calcinado em mufla, a 500 °C por 1 h, com taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹, sem fluxo de gás. Ao final deste processo são obtidos 10 g de CeO₂.

Ao CeO₂ foram adicionados os metais Ag, Pt e Pd, por impregnação ao ponto úmido, com teores 0,005, 0,001, 0,002 e 0,2% em peso. Para isso, foram usados como precursores os sais de AgNO₃, H₂PtCl₆, Pd(NO₃)₂ (Sigma-Aldrich), respectivamente. Para a impregnação utilizando baixos teores de metal preparou-se uma solução mãe, e desta solução, retirou-se o volume necessário para impregnação. As massas e volumes utilizados são apresentados na Tabela 11 (Apêndice A). Após a impregnação, os catalisadores foram calcinados na temperatura de 500 °C por 16 horas, com taxa de aquecimento de 10 °Cmin⁻¹ e vazão de 30 mL min⁻¹ de ar sintético. Um último catalisador foi preparado utilizando o óxido de cério e molhando com água, gota a gota, até atingir o ponto úmido, com posterior tratamento térmico assim como os demais. Os catalisadores preparados foram nomeados conforme a Tabela 6.

Tabela 6 – Nomenclatura dos catalisadores impregnados.

	Ag	Pt	Pd
CeO ₂	x	x	x
CeO ₂ -H ₂ O (branco)	sem metal - processo do ponto úmido e calcinação		
0,005%	0,005%Ag/CeO ₂	0,005%Pt/CeO ₂	x
0,01%	0,01%Ag/CeO ₂	0,01%Pt/CeO ₂	0,01%Pd/CeO ₂
0,02%	0,02%Ag/CeO ₂	0,02%Pt/CeO ₂	0,02%Pd/CeO ₂
0,2%	x	0,2%Pt/CeO ₂	x

Fonte: O autor, 2020.

7.2 Caracterizações

7.2.1 Caracterização Textural

A análise das propriedades texturais das amostras foram analisadas por adsorção e dessorção de nitrogênio a -196 °C em um aparelho Micromeritics ASAP 2020. O pré-tratamento das amostras consistiu na secagem em estufa a 100 °C por 24 h e em seguida, submetidas a tratamento *in situ* sob vácuo a 350 °C por 2 h. Para determinar a distribuição do tamanho e volume de poros foram utilizadas as isotermas de adsorção e dessorção pelo método BJH (Barret-Joyer-Halenda), e a área de microporos pelo método t-plot. Já a equação BET foi utilizada para estimar a área específica.

7.2.2 Espectrofotometria de Reflectância Difusa na região do UV-visível (UV-vis)

Os espectros de reflectância difusa na região do UV-visível (faixa de 200 a 800 nm) foram coletados utilizando um espectrofotômetro Varian Cary 500 equipado com um acessório de reflectância difusa Harrick com geometria Praying Mantis. As amostras foram analisadas sem tratamento térmico, à temperatura ambiente e BaSO₄ foi usado como referência. Os espectros foram empregados para calcular os valores de *band gap*.

A função $F(R)$ da teoria de Schuster-Kubelka-Munk (SKM), é a reflectância da amostra no modo DRS e foi utilizada para a obtenção dos espectros, onde R é a razão entre a intensidade da luz refletida da amostra e a intensidade da luz refletida da referência.

A função Schuster-Kubelka-Munk (SKM), expressa pela Equação (1), foi empregada para apresentar os espectros:

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

em que $F(R)$ é a função Schuster-Kubelka-Munk (SKM). O *band gap* foi estimado a partir de um gráfico de $(F(R)hv)^{1/2}$ em função da energia do fóton (hv). A parte linear da curva foi extrapolada para $[F(R)hv]^{1/2}=0$ (HO *et al.*, 2005; MEHER; RANGA RAO, 2012).

7.2.3 Espectroscopia de Espalhamento Raman

As medidas de espectroscopia de espalhamento Raman foram realizadas à temperatura ambiente, utilizando um espectrômetro UV Horiba Jobin Yvon LabRAM HR800, equipado com um detector CCD operando a -70 ° C. Utilizou-se como fonte de excitação um laser de íons He-Ne de 632,8 nm e potência limitada a 20 mW na região de varredura variando entre 100 a 1000 cm^{-1} , com filtro de 0,3. Foi realizada a normalização dos espectros em relação à maior intensidade energética, em torno de 465 cm^{-1} . A análise foi realizada sem tratamento prévio das amostras.

7.2.4 Dessorção a Temperatura Programada de CO (TPD de CO)

Os experimentos de TPD de CO foram realizados após os catalisadores serem pré-tratadas com He para secagem a 130 °C (90 mLmin⁻¹), seguidas de redução a 450 °C, com vazão de 10% H₂/He (100 mLmin⁻¹) e oxidação com ar sintético (30 mLmin⁻¹) na mesma temperatura. A adsorção ocorreu com vazão de 3% CO/He (20 mLmin⁻¹), em temperatura ambiente, por 1h e um espectrômetro de massas QMG 220 Prisma Plus foi usado para monitorar o efluente dos gases da dessorção que foi conduzida, sob vazão de He (80 mLmin⁻¹) entre as temperaturas de 50 e 450 °C com taxa de aquecimento de 20 °Cmin⁻¹.

Foram monitorados os fragmentos $m/z = 44$ (CO_2) e $m/z = 18$ (H_2O) durante a análise. Os fragmentos $m/z = 4, 28$ e 32 também foram acompanhados.

7.2.5 Redução a Temperatura Programada (TPR)

A técnica de redução a temperatura programada dos catalisadores foi conduzida em um sistema TPR/TPD Micromeritics AutoChem. Aproximadamente 150 mg da amostra inicialmente foi pré-tratada a partir de uma secagem a 130 °C sob vazão de N_2 (30 mLmin^{-1}) por 30 min. Em seguida foi realizada a redução da amostra a 450 °C por 1 h com 10% H_2/N_2 (30 mLmin^{-1}) e depois a amostra foi purgada e oxidada por 30 min com ar sintético na mesma temperatura e vazão; o catalisador foi resfriado até a temperatura ambiente sob vazão de gás inerte. A redução foi conduzida da temperatura ambiente até 1000 °C, a uma taxa de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{Cmin}^{-1}$ e mistura de 10% H_2/N_2 (50 mLmin^{-1}). O consumo de hidrogênio foi acompanhado por meio de um detector de condutividade térmica (TCD). Foi realizada a normalização dos picos de redução a partir das massas das amostras e da intensidade do sinal para o H_2 .

7.2.6 Dessorção a Temperatura Programada de isopropanol (TPD de isopropanol)

O TPD de isopropanol dos catalisadores foi conduzido em uma unidade com sistema de microreator em U, após um pré-tratamento com secagem a 130 °C sob vazão de He (90 mLmin^{-1}), com posterior redução a 450 °C, com vazão de 10% H_2/He (100 mLmin^{-1}) e oxidação com ar sintético (30 mLmin^{-1}) na mesma temperatura. A adsorção de isopropanol foi realizada na temperatura de 50 °C por 1h (20 mLmin^{-1}) e a dessorção foi conduzida através do acoplamento desta unidade a um espectrômetro de massas QMG 220 Prisma Plus, sob vazão de He (80 mLmin^{-1}) entre as temperaturas de 50 e 450 °C com taxa de aquecimento de $20 \text{ }^\circ\text{Cmin}^{-1}$. Foram monitorados os fragmentos $m/z = 40$ (propeno) e $m/z = 58$ (acetona) durante a análise. Os fragmentos $m/z = 4, 45, 43, 41, 39, 42, 38, 15, 27$ e 29 também foram acompanhados durante a análise.

7.2.7 Dessorção a Temperatura Programada de H₂O (TPD de H₂O)

A realização das análises de dessorção a temperatura programada de H₂O foi conduzida em um equipamento Micromeritics AutoChem 2920 e acompanhada por um espectrômetro de massas Pfeiffer Vacuum Omni Star. Antes da análise foi realizada a secagem das amostras com He (50 mLmin⁻¹) à 130°C por 30 min, com taxa de aquecimento de 10 °Cmin⁻¹, em seguida as amostras foram reduzidas sob vazão de uma mistura de 10% de H₂/Ar, à 450°C, por 1h; a seguir, a amostra foi purgada e resfriada até a temperatura de adsorção (40 °C) sob vazão de He.

Para a etapa de adsorção foi utilizado um Erlenmeyer preenchido com 50 mL de água destilada, como sistema de saturação, e este foi acoplado ao sistema de geração de vapor da unidade. Os vapores de água gerados pela passagem de He (30 mLmin⁻¹) através do saturador com água foram mantidos a 40 °C e o sistema de refluxo da unidade permaneceu a 30 °C. A temperatura de adsorção foi de 40 °C, com pulsos de H₂O (20 pulsos com *loop* de 0,5 mL) posterior purga por 30 min sob vazão de 80 mLmin⁻¹ de He na mesma temperatura, para a dessorção das moléculas fracamente fisissorvidas. A dessorção foi realizada entre as temperaturas de 40 °C a 450 °C, permanecendo a 450 °C por 30 min, sob vazão de He (80 mLmin⁻¹) com taxa de aquecimento de 20 °Cmin⁻¹. O fragmento $m/z = 2$ (H₂) foi acompanhado continuamente durante a análise, assim como os fragmentos 16, 17, 18 (H₂O), 28 e 44 (CO₂) também foram monitorados. As intensidades desses fragmentos foram tratadas matematicamente para eliminar contribuições de mais de uma espécie.

7.2.8 Dessorção a Temperatura Programada de etanol (TPD de etanol)

As análises de dessorção a temperatura programada de etanol foram realizadas em um equipamento Micromeritics AutoChem 2920 e acompanhadas por um espectrômetro de massas Pfeiffer Vacuum Omni Star. As amostras foram pré-tratadas sob vazão de He (50 mLmin⁻¹) à 130°C por 30 min, com taxa de aquecimento de 10 °Cmin⁻¹, e em seguida foram reduzidas sob vazão de uma mistura de 10% de H₂/Ar, à 450°C, por 1h, utilizando um reator de quartzo; a seguir, a amostra foi purgada e oxidada por 30 min com uma mistura 5% O₂/He (50 mLmin⁻¹) na mesma temperatura; finalmente, o catalisador foi resfriado até 50 °C sob vazão de um gás inerte. Para a etapa de adsorção foi utilizado um sistema de saturação composto por um erlenmeyer preenchido com etanol absoluto para análise (50 mL) e

acoplado ao sistema de geração de vapor da unidade. Os vapores de etanol foram gerados pela passagem de He a 30 mLmin^{-1} através do saturador com etanol a $40 \text{ }^\circ\text{C}$ e o sistema de refluxo da unidade foi mantido a $30 \text{ }^\circ\text{C}$. A adsorção foi realizada na temperatura de $40 \text{ }^\circ\text{C}$, com pulsos de etanol (20 pulsos com *loop* de $0,5 \text{ mL}$) e após os pulsos, as amostras foram expostas a uma vazão de 80 mLmin^{-1} de He por 30 min na mesma temperatura para a dessorção das moléculas fracamente fisissorvidas. A dessorção ocorreu entre as temperaturas de $50 \text{ }^\circ\text{C}$ a $450 \text{ }^\circ\text{C}$, permanecendo a $450 \text{ }^\circ\text{C}$ por 30 min, empregando He em uma vazão de 80 mLmin^{-1} na taxa de aquecimento $20 \text{ }^\circ\text{Cmin}^{-1}$. Os fragmentos $m/z = 2$ (H_2), 44 (CO_2), 18 (H_2O), 26 (eteno), 29 (acetaldeído), 31 (etanol) e 43 (acetona) foram acompanhados, assim como os fragmentos 27, 28, 42, 58, 60, 61 foram monitorados continuamente durante a análise. As intensidades desses fragmentos foram tratadas matematicamente para eliminar contribuições de mais de uma espécie.

7.3 Avaliação catalítica

Os testes catalíticos foram realizados empregando um sistema convencional com um reator de leito fixo à 1 atm. A mistura reacional empregada nos testes catalíticos é composta por $\text{N}_2:\text{H}_2\text{O}:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 91:8:1 \text{ } \%$ vol. e foi gerada por vapores de etanol e de H_2O admitidos no sistema a partir de dois saturadores, mantidos a $4,5 \text{ }^\circ\text{C}$ e a $58 \text{ }^\circ\text{C}$, respectivamente. Os catalisadores foram pré-tratados de acordo com o seguinte procedimento: secagem da amostra a $130 \text{ }^\circ\text{C}$ por 30 min com vazão de N_2 (90 mLmin^{-1}); redução com vazão de H_2/N_2 a 10% (100 mLmin^{-1}) a $450 \text{ }^\circ\text{C}$ por 1 h; finalmente, resfriamento em atmosfera inerte até a temperatura do teste catalítico.

A conversão e as seletividades foram definidas através do mesmo cálculo que os catalisadores nanoestruturados, seguindo as equações abaixo:

$$S_i = n_i X \frac{P_i}{P_{A_0} - P_A} \cdot 100 \quad (5)$$

$$X = \frac{(P_{A_0} - P_A)}{P_{A_0}} \cdot 100 \quad (6)$$

Assim, a conversão de etanol foi definida como a razão entre a quantidade de etanol consumido e a quantidade de etanol admitido na alimentação. A seletividade de um produto pode então ser definida como sendo a razão entre a quantidade molar de carbono consumido para sintetizar um produto e a quantidade molar total de carbono consumido. Conhecendo a reação de síntese de acetona ($2 \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{COCH}_3 + \text{CO}_2 + 4 \text{H}_2$ Reação 1), verifica-se que 75% é a seletividade máxima de acetona que pode ser obtida. Os valores de seletividade e conversão foram obtidos a partir de uma média desses dados calculados entre 12 e 14 h de reação.

8 RESULTADOS

Na

Tabela 7 são apresentadas as áreas específicas do CeO₂ e do CeO₂-H₂O, assim como, volume médio de poros e diâmetro de poros. Observa-se uma queda na área do óxido após a adição de água e tratamento térmico. A perda de área pode estar associada à sinterização das partículas com a recalcinação do catalisador após umedecimento.

Tabela 7 – Área específica (A_{BET}), área de microporos (A_{microp}), área externa (A_{ext}), volume médio de poros (V_{poro}) e diâmetro médio de poros (D_{poro}) da CeO₂.

catalisadores	A_{BET} / m ² g ⁻¹	A_{ext} / m ² g ⁻¹	V_{poro} (cm ³ g ⁻¹)	D_{poro} /nm
CeO ₂	73	64	0,07	7
CeO ₂ -H ₂ O	58	47	0,07	7

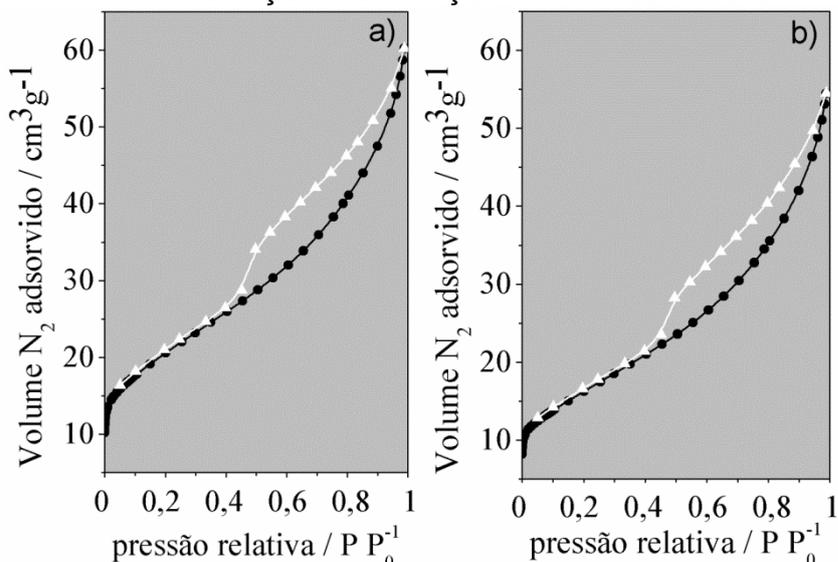
Fonte: O autor, 2021.

A Figura 32 apresenta as isotermas de adsorção e dessorção de N₂ a -196 °C dos catalisadores CeO₂ e CeO₂-H₂O. As isotermas apresentam *loop* de histerese característico de estruturas mesoporosas do tipo H3, atribuído a agregados de partículas lamelares que originam poros do tipo fenda (SING, 1985). A curva de dessorção apresenta uma mudança brusca no percurso em relação à curva de adsorção, em torno de P/P_0 igual a 0,42, valor observado quando o gás adsorvente é o N₂ a -196 °C. Este fenômeno chama-se resistência sob tensão, ou TSE, e depende principalmente da natureza do gás adsorvível (GROEN; PEFFER; PÉREZ-RAMÍREZ, 2003). Quando o efeito de TSE ocorrer, a distribuição de poros derivada da dessorção não refletirá as propriedades do material, mas sim, do gás adsorvível. Por isso, nestes casos, a distribuição de tamanho de poros deverá ser calculada a partir da curva de adsorção que não é afetada pelo efeito TSE.

A Figura 32 mostra a distribuição do tamanho de poros dos catalisadores CeO₂ e CeO₂-H₂O. Através da

Tabela 7 nota-se que não houve mudança no volume de poros dos óxidos sintetizados e que o diâmetro de poros médio também não foi comprometido. Assim, pode-se afirmar que o procedimento ao ponto úmido não interfere nestas características do óxido.

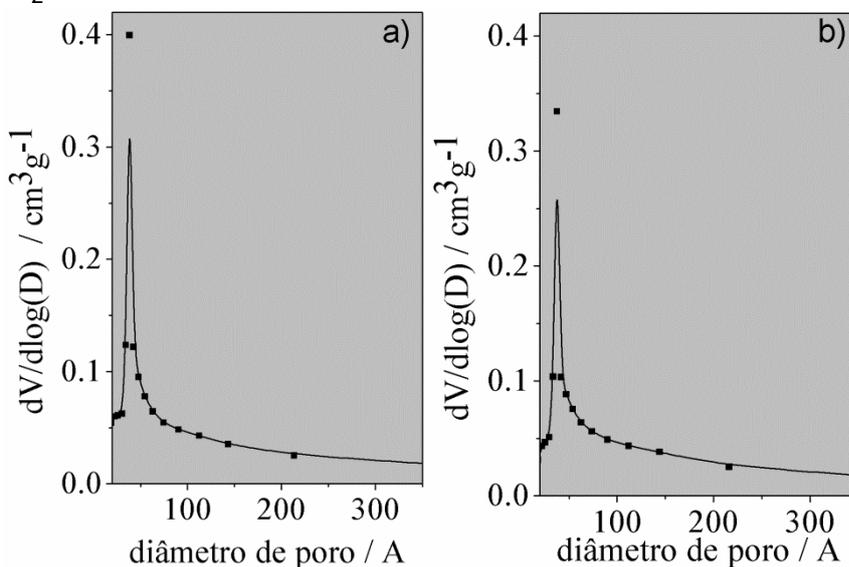
Figura 32 – Isotermas de adsorção e dessorção dos catalisadores.



Legenda: a) CeO_2 b) $\text{CeO}_2\text{-H}_2\text{O}$. A curva preta refere-se à isoterma de adsorção e a curva branca à isoterma de dessorção.

Fonte: O autor, 2021.

Figura 33 – Distribuição de tamanho de poros dos catalisadores a) CeO_2 ; b) $\text{CeO}_2\text{-H}_2\text{O}$.



Fonte: O autor, 2021.

Na Tabela 8 seguem apresentadas as áreas específicas dos óxidos impregnados com Ag, Pt e Pd. O mesmo comportamento de perda de área, observado entre CeO_2 e $\text{CeO}_2\text{-H}_2\text{O}$, foi observado para estes catalisadores após a impregnação do metal e tratamento térmico, provavelmente devido à sinterização das partículas após recalcinação do catalisador. A área específica dos catalisadores impregnados, comparados à da $\text{CeO}_2\text{-H}_2\text{O}$, não apresenta mudanças consideráveis, mostrando que a adição do metal não interfere nesta propriedade.

Tabela 8 – Área específica (A_{BET}) dos catalisadores impregnados de CeO_2 .

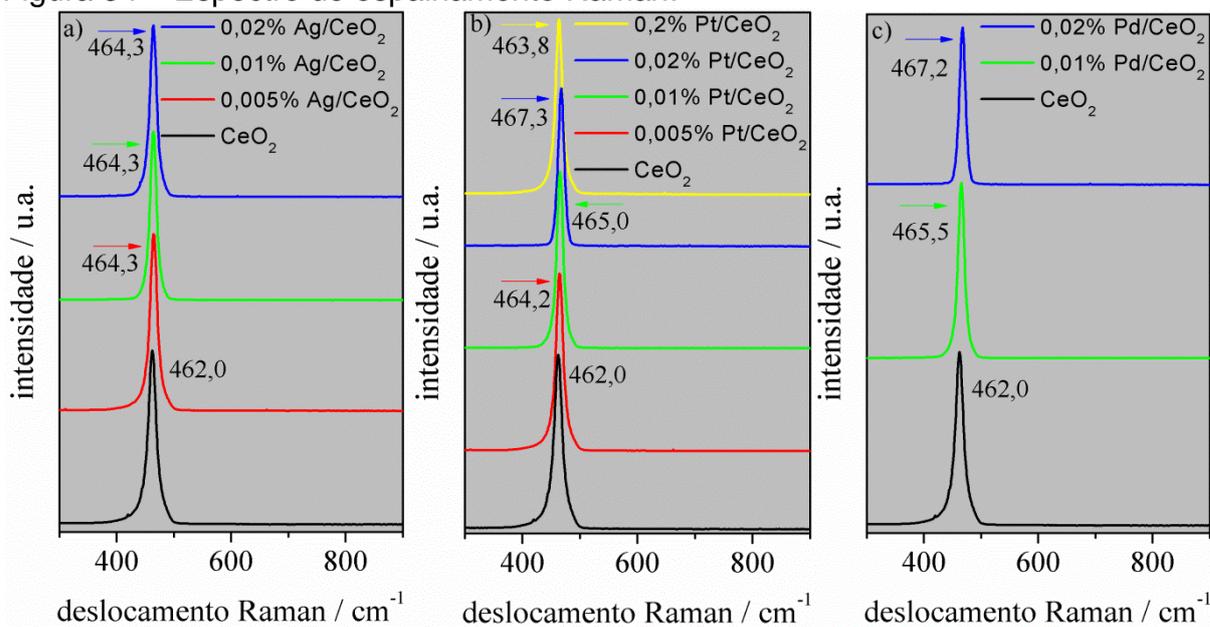
catalisadores	A_{BET} (/ $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)
0,005%Ag/ CeO_2	53
0,01%Ag/ CeO_2	52
0,02%Ag/ CeO_2	53
0,005%Pt/ CeO_2	53
0,01%Pt/ CeO_2	59
0,02%Pt/ CeO_2	44
0,2%Pt/ CeO_2	46
0,01%Pd/ CeO_2	54
0,02%Pd/ CeO_2	53

Fonte: O autor, 2020.

Na Figura 34 são apresentados os espectros de espalhamento Raman dos catalisadores sintetizados. A banda em 462 cm^{-1} é atribuída ao modo F_{2g} e corresponde a uma vibração simétrica de estiramento de dois O em torno de um Ce na estrutura fluorita da CeO_2 (SPANIER *et al.*, 2001).

Na Figura 34a são apresentados os espectros dos catalisadores impregnados com Ag e pode-se verificar um desvio do deslocamento Raman dos catalisadores com Ag em relação ao óxido puro. A Figura 34b mostra os catalisadores impregnados com Pt e neste gráfico é possível verificar que na medida em que o teor de Pt aumenta, maior também é o desvio de deslocamento Raman. Porém este comportamento não é o mesmo quando o teor de Pt impregnado foi 0,2% (o deslocamento diminui de valor). Já a Figura 34c apresenta o perfil dos espectros dos catalisadores impregnados com Pd. Neste gráfico também se verifica um aumento no valor do desvio à medida que o teor de Pd aumenta. Não foram observadas bandas relativas à presença de metal para nenhuma das porcentagens analisadas nos espectros.

Figura 34 – Espectro de espalhamento Raman.



Legenda: a) Catalisadores impregnados com Ag; b) Catalisadores impregnados com Pt e c) Catalisadores impregnados com Pd.

Fonte: O autor, 2021.

Os espectros não apresentam vibrações em outras faixas de energias que normalmente são associadas a vacâncias na superfície do óxido, como em 275 cm^{-1} e 600 cm^{-1} (CHANG *et al.*, 2012; MEHER; RANGA RAO, 2012). As partículas nanométricas tendem a apresentar defeitos em sua estrutura que podem ser relacionados às vacâncias, mesmo em seu estado oxidado, conforme observado no Capítulo 1. Contudo, os catalisadores de CeO₂ estudados neste capítulo têm um tamanho de partícula maior e estes defeitos estruturais intrínsecos não são apreciáveis quando oxidados, e portanto, as vibrações correspondentes não são observadas.

O deslocamento do sinal da banda principal relacionado à CeO₂, observado com a adição dos metais, está relacionado ao aumento de defeitos na superfície (JIANG *et al.*, 2020). Estes defeitos são resultado da estabilização de metais ocasionada pela forte interação metal-suporte, que combinada com o equilíbrio de densidade de cargas gera a variação do estado de valência e da estrutura eletrônica, causando distorções na interface metal-O-Ce, como mostra um estudo experimental e teórico realizado por Jiang *et al* (2020).

Ao verificar a vibração relacionada ao 0,2% Pt/CeO₂ é possível perceber que o desvio em questão é observado em menor extensão, sugerindo que espécies diferenciadas de Pt, estejam presentes neste catalisador.

A Figura 35 apresenta os perfis de TPR da céria e dos catalisadores impregnados. Todos os catalisadores apresentaram os dois picos de redução característicos do óxido de cério (LETICHEVSKY *et al.*, 2005). Em temperatura mais baixa se verifica a redução da

superfície do óxido, enquanto que, em temperatura mais alta ocorre a redução da fase *bulk* (PERRICHON *et al.*, 1994).

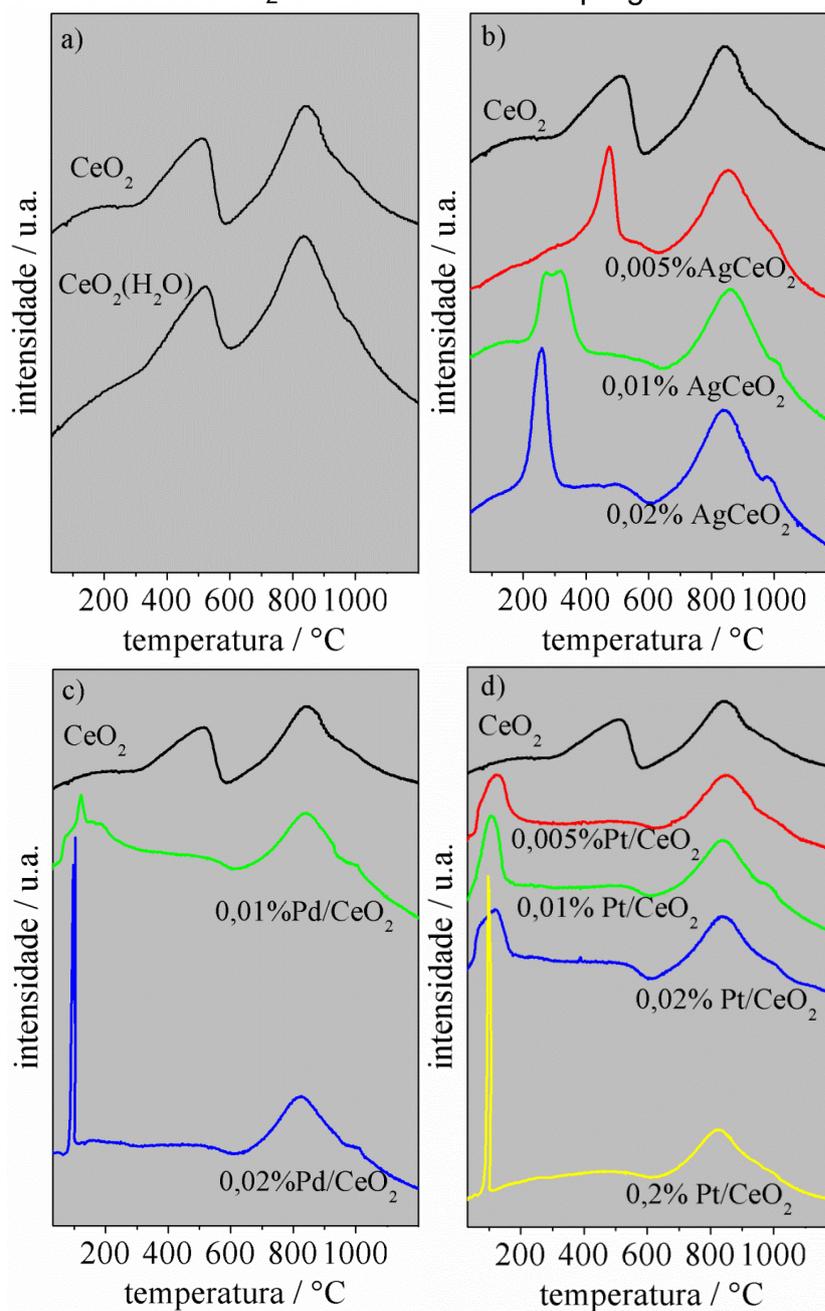
A céria que foi umedecida com água e recalcinada não apresentou diferença em relação àquela utilizada como suporte. Ambas apresentaram seus picos de redução da superfície em torno de 515 °C e os de redução da fase *bulk* em 830 °C. Esta observação mostra nem a água e nem a recalcinação modificaram os catalisadores preparados por impregnação, e que qualquer mudança no comportamento de redução deve ser função da pequena quantidade de metal incluída no preparo.

A impregnação de 0,005% de Ag no óxido de cério deslocou o pico de redução superficial de 515 para 472 °C em relação à céria. Ao adicionar um teor mais alto de Ag ou seja 0,01% de Ag o pico de redução superficial sofreu um forte deslocamento para temperatura mais baixa gerando um pico largo que apresenta dois máximos em 271 °C e 317 °C. Já a redução da fase *bulk* mostra um máximo em torno de 860 °C para as duas amostras citadas. Com 0,02% de Ag o pico de redução se tornou mais definido com máximo em 257 °C e a redução da fase *bulk* se deslocou para 840 °C.

Observando os perfis de TPR para os catalisadores que contêm Pd, no catalisador 0,01% Pd/CeO₂ verifica-se um pico em 121 °C com ombros em 77 °C e em 176 °C. Para 0,02% de Pd um pico intenso em 100 °C é observado. Provavelmente, esses picos em baixa temperatura estão associados à presença do Pd disperso na superfície que promove a saída do oxigênio da rede cristalina. Os metais tornam a superfície eletrolítica o que facilita a saída do O. A fase *bulk* do 0,01% apresentou pico de redução em 838 °C e 0,02% em 813 °C.

A impregnação da Pt diminuiu a temperatura do pico de redução superficial da céria para todos os catalisadores sintetizados, mostrando que este metal facilitou a redução do óxido de cério. O pico de redução da superfície da céria foi deslocado para 122 °C no caso do teor de 0,005% e, aproximadamente, 105 °C para os outros teores, enquanto a fase *bulk* ocorreu em 840 °C. Esta interação da Pt com a CeO₂ também foi observada por Tiernan *et al.* (1998). Vale destacar que, o catalisador com 0,2% de Pt apresentou um pico muito bem definido em 100 °C, provavelmente associado à redução da céria em contato íntimo com o metal, e à redução do próprio metal, conforme observado por Sepúlveda-Escribano *et al.* (1998). Além disso, um pico largo entre 130 °C e 595 °C, também é observado em todos os catalisadores de Pt, provavelmente relativo à parte da fase *bulk* que pode ter se reduzido em temperaturas mais baixas. O que chama a atenção é um catalisador com 40 vezes menos Pt ter um desempenho parecido com relação à redução da superfície.

Figura 35 – Perfis de TPR de H₂ dos catalisadores impregnados.



Legenda: Perfil de dessorção a) catalisadores de CeO₂; b) catalisadores impregnados com Ag; c) catalisadores impregnados com Pd e d) catalisadores impregnados com Pt.

Fonte: O autor, 2021.

O pico que está associado à redução de camadas mais internas do *bulk* apresentou um consumo de H₂ para o catalisador 0,2% Pt/CeO₂ maior que no de 0,005%. Já a fase *bulk* mostrou menor consumo de H₂ para o catalisador com 0,2% de Pt (Tabela 9), confirmando que parte do *bulk* foi reduzida em temperatura mais baixa, entre 130 °C e 595 °C (Figura 35d). Verificando o consumo total de H₂ através da Tabela 9, nota-se que o catalisador com 0,2% de metal apresentou o maior consumo total de H₂. Este

comportamento deve estar associado à geração de Pt^0 , que é uma espécie mais efetiva na dissociação do H_2 , promovendo a difusão no *bulk*, ou seja, trazendo a redução das camadas internas para temperaturas mais baixas.

Tabela 9 – Temperatura de redução e consumo de H_2 durante os experimentos de TPR e energia de *band gap* (E_g).

catalisadores	T_{pico} /°C	Pico	H_2 consumido / μmolg^{-1}	E_g / eV
CeO ₂	80 - 560	superfície da CeO ₂	338	2,6
	650 - 1000	<i>bulk</i> CeO ₂	703	
		Σ	1042	
0,005%Pt/CeO ₂	55 - 190	superfície da CeO ₂	326	2,4
	190 - 600	<i>bulk</i> CeO ₂	40	
	600 - 1000	<i>bulk</i> CeO ₂	671	
		Σ	1036	
0,2%Pt/CeO ₂	70 - 115	superfície da CeO ₂ / Pt metálica	348	2,4
	100 - 615	<i>bulk</i> CeO ₂ (baixa T)	333	
	650 - 1000	<i>bulk</i> CeO ₂	549	
		Σ	1231	

Fonte: O autor, 2021.

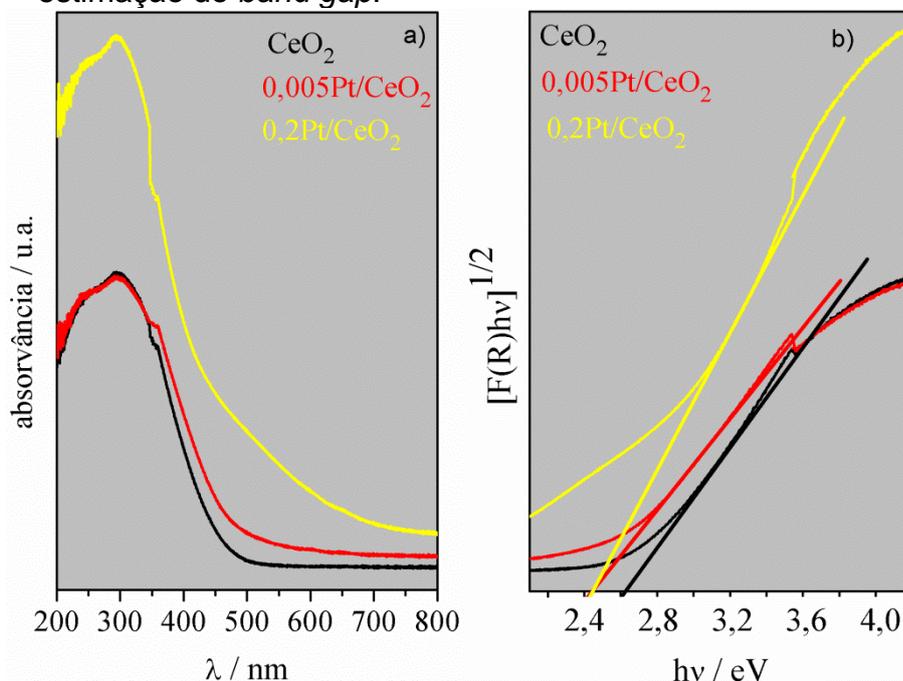
Avaliando os sistemas apresentados na Figura 35 verifica-se que a adição de Ag causa um efeito menor em relação à redução que a adição de Pt. Com relação aos catalisadores impregnados com Pd, embora a redução ocorra em baixa temperatura, o perfil do pico indica que outras espécies parecem estar envolvidas no processo, o que poderia dificultar o entendimento do mecanismo da reação que se segue neste trabalho. Assim

sendo, com base nos perfis de TPR, o conjunto de catalisadores selecionado para dar continuidade às caracterizações é o de Pt.

De forma a verificar o mecanismo proposto no Capítulo 1 para a síntese de acetona a partir do etanol, foram realizadas as análises de UV-vis, TPD de CO, TPD de isopropanol, TPD de etanol e também os testes catalíticos para os dois catalisadores que se mostraram mais representativos do conjunto a partir dos perfis de TPR.

Os espectros de absorção de UV-vis dos catalisadores impregnados com Pt são exibidos na Figura 35a. Neste gráfico são observadas duas bandas de absorção, uma em cerca de 240 nm que corresponde à transição de transferência de carga $O^{2-} \rightarrow Ce^{3+}$ e a outra em 290 nm correspondente à transição de transferência de carga $O^{2-} \rightarrow Ce^{4+}$. A diferença entre as intensidades dos picos geralmente depende da densidade de íons e do ambiente químico em que se encontram (RAO *et al.*, 2010). Em aproximadamente 500 nm é observada a transição d-d correspondente à presença de Pt (ACERBI *et al.*, 2012). Este sinal apresenta maior intensidade quanto maior o teor de metal impregnado.

Figura 36 – Espectros de absorção de UV-vis a) dos catalisadores impregnados com Pt e b) gráfico de $[F(R)hv]^{1/2}$ em função da energia, método para estimação do *band gap*.



Fonte: O autor, 2021.

Na Tabela 9 estão apresentados os valores de *band gap* (E_g) calculados a partir dos espectros de absorção de UV-vis (Figura 36a). Os valores calculados mostram que o

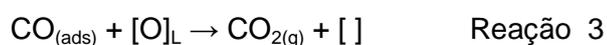
valor do *band gap* para os catalisadores impregnados com Pt são ligeiramente inferiores ao valor de *band gap* da CeO₂. A literatura aponta que a diminuição no valor do *band gap* indica maior concentração de Ce³⁺ e de vacâncias de O na CeO₂ (ANSARI *et al.*, 2014; CHOUDHURY, B.; CHOUDHURY, A, 2012). De fato, a impregnação de Pt pode estar interferindo na superfície do óxido de forma sutil (pequeno desvio). Vale salientar que, como as análises de UV-vis e Raman foram realizadas com os catalisadores oxidados a observação da presença de vacâncias é prejudicada. No caso dos nanocatalisadores apresentados no Capítulo 1, o número de defeitos intrínsecos é maior e por isso mais fácil de observar variações tanto no *band gap* quanto através de outras técnicas, como o Raman.

Na Figura 37 e

Tabela 10 são apresentados os resultados de TPD de CO para os catalisadores à base de Pt e CeO₂. O TPD de CO com formação de CO₂ trata-se de uma medida indireta de mobilidade O ou de redutibilidade. A dessorção de CO₂ ou espectro de CO₂ para a CeO₂ apresenta um pico largo a partir de 80 °C com máximo em 175 °C. Já o catalisador 0,005% Pt/CeO₂ possui dessorção iniciando em 75 °C, aproximadamente, e pico com máximo em 160 °C. Já a dessorção do catalisador 0,2% Pt/CeO₂ tem o pico de dessorção iniciando em aproximadamente 60 °C, se estende até 450 °C e apresenta um máximo em 140 °C. A partir do gráfico da Figura 37, e dos valores do número de mols de CO₂ dessorvidos na

Tabela 10, pode-se observar que a quantidade de CO₂ dessorvida e a temperatura de máximo diminuem com o aumento da quantidade de Pt na CeO₂.

A reação mais provável é de que o CO adsorvido pode reagir com o oxigênio da rede do óxido de cério, formando CO₂ e vacâncias de oxigênio na rede cristalina da céria, conforme reação abaixo:

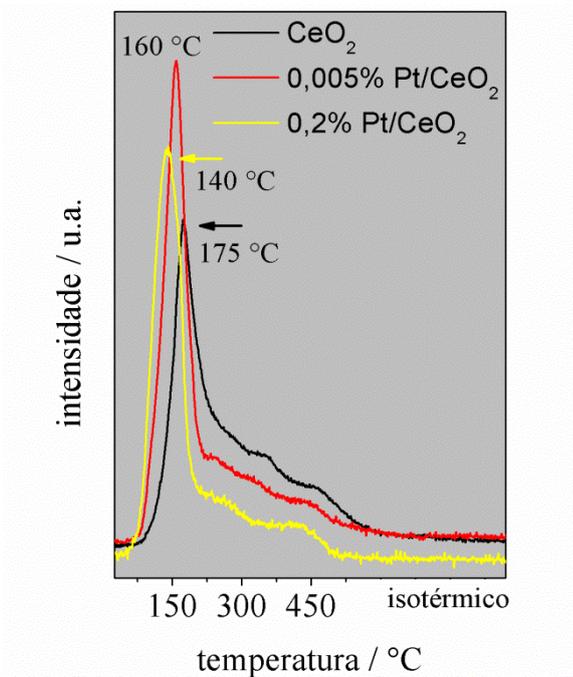


Os dados da

Tabela 10, que apresentam o número de mols de CO₂ dessorvidos, não espelham exatamente o que o gráfico representa. Dessa forma, olhando o máximo dos espectros de dessorção, pode-se afirmar que os catalisadores com Pt tem maior facilidade de abstrair O da rede que a CeO₂, já que a temperatura de dessorção de CO₂ nos dois casos é mais baixa do que da CeO₂. Além disso, o catalisador 0,005% Pt/CeO₂ apresenta mais CO₂ sendo dessorvido em baixa temperatura do que o catalisador 0,2% Pt, mostrando que as espécies muito dispersas de Pt no catalisador de menor porcentagem facilitam a saída de O da rede e

oxidação do CO. Novamente, chama a atenção o efeito da Pt em baixos teores na oxidação do CO.

Figura 37 – Perfil de TPD de CO dos catalisadores.



Legenda: Fragmento acompanhado: $m/z = 44$ (CO_2).

Fonte: O autor, 2021.

Tabela 10 – Número de mols de CO_2 (n_{CO_2}), quantidade de acetona (M_{Acet}), quantidade de propeno (M_{Prop}) e quantidade de H_2 (H) obtidos a partir dos TPDs.

catalisadores	n_{CO_2}	M_{Acet}	M_{Prop}	H
	/ μmol	/ u.a.	/ u.a.	μmolg^{-1}
CeO_2	1,6	0,17	0,17	0,3
0,005%Pt/ CeO_2	1,5	0,23	0,12	5,1
0,2%Pt/ CeO_2	0,9	0,48	0,05	6,1

Legenda: Número de mols de CO_2 (n_{CO_2}) obtido através do TPD de CO_2 ; quantidade de acetona (M_{Acet}) e de propeno (M_{Prop}) obtidos a partir do TPD de isopropanol; quantidade de H_2 (H) gerada durante o TPD- H_2O .

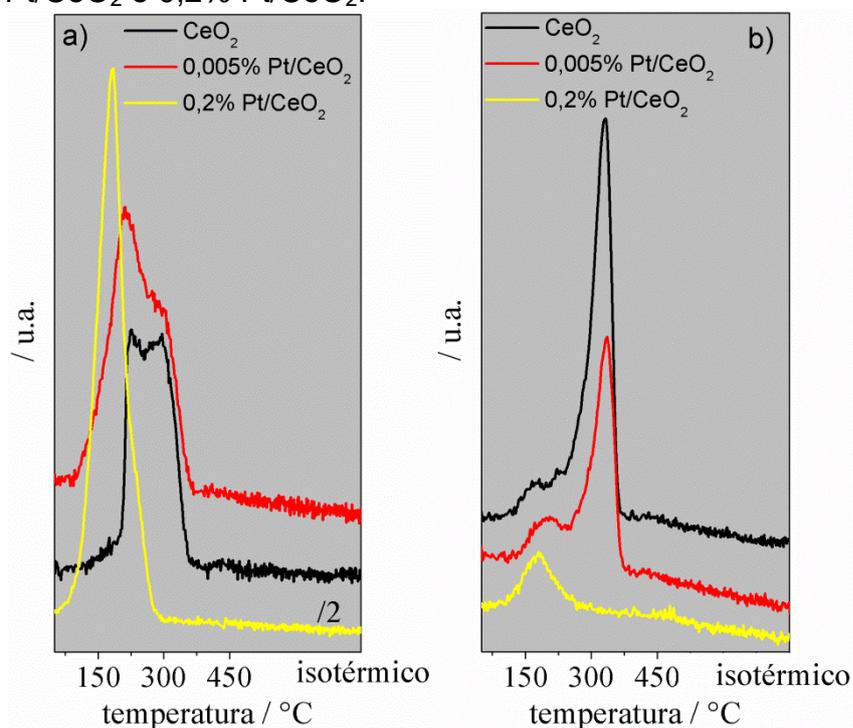
Fonte: O autor, 2021.

Quando o etanol é usado como reagente em uma reação em cascata, a competição entre a desidratação e a desidrogenação desse álcool geralmente ocorre na primeira etapa desse sistema. A fim de analisar o comportamento dos catalisadores em ambas as reações, o isopropanol é usado, substituindo o etanol como reagente. Este álcool evita a geração de acetaldeído e suas condensações.

A

Figura 38 mostra os perfis de dessorção de acetona (produto da desidrogenação) e propeno (produto da desidratação) obtidos ao longo da TPD de isopropanol, dos catalisadores CeO_2 , 0,005% Pt/ CeO_2 e 0,2% Pt/ CeO_2 .

Figura 38 – Espectros do TPD de isopropanol dos catalisadores CeO_2 , 0,005% Pt/ CeO_2 e 0,2% Pt/ CeO_2 .



Legenda: Fragmentos acompanhados: a) $m/z = 58$ (acetona) e b) $m/z = 40$ (propeno).

Fonte: O autor, 2021.

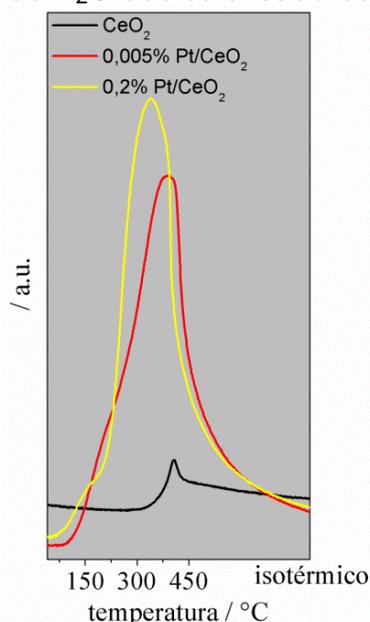
A adição de 0,2% de Pt à céria alterou fortemente o comportamento deste óxido. Houve um aumento importante da quantidade de acetona dessorvida, enquanto que a quantidade de propeno formado diminuiu significativamente. Observa-se também a diminuição das temperaturas de dessorção dos dois produtos novamente em comparação com a céria. As quantidades relativas às dessorções dos dois produtos estão na

Tabela 10. Embora todos os catalisadores tenham sido oxidados antes desta análise, é possível que tenha ocorrido a desidrogenação do isopropanol, promovida pelo catalisador 0,2% Pt/ CeO_2 , onde o H_2 liberado reduz a Pt. Assim, temos uma forte atividade desidrogenante fruto da presença da Pt metálica. Como neste TPD as reações de

desidratação e desidrogenação competem, pode-se sugerir que todo o álcool deve ter sido consumido na geração da acetona resultando em uma pequena formação de propeno. Analisando o comportamento do catalisador de baixa concentração de Pt em relação a céria, pode-se notar que a presença da Pt promove a reação de desidrogenação. A platina promove a formação de acetona e inibe ligeiramente a formação de propeno, sendo este efeito mais significativo no caso do maior teor de Pt. O catalisador 0,005% Pt/CeO₂, de fato, mantém de certo modo as características da CeO₂.

A Figura 39 apresenta os espectros de H₂ (m/z = 2) no TPD-H₂O dos catalisadores CeO₂, 0,005%Pt/CeO₂ e 0,2%Pt/CeO₂. Segundo Chen *et al.* (2013a), a água se dissocia nas vacâncias de oxigênio dos óxidos e o oxigênio ocupa essas vacâncias, liberando H₂. Este H₂ produzido é diretamente proporcional ao número de vacâncias na superfície do óxido. Esta técnica é uma medida indireta da quantidade de vacâncias dos óxidos e os resultados podem ser comparados entre si.

Figura 39 – Espectro do TPD de H₂O dos catalisadores* a base de CeO₂.



Legenda: *Catalisadores reduzidos. Fragmentos acompanhados: m/z = 2 (H₂).

Fonte: O autor, 2021.

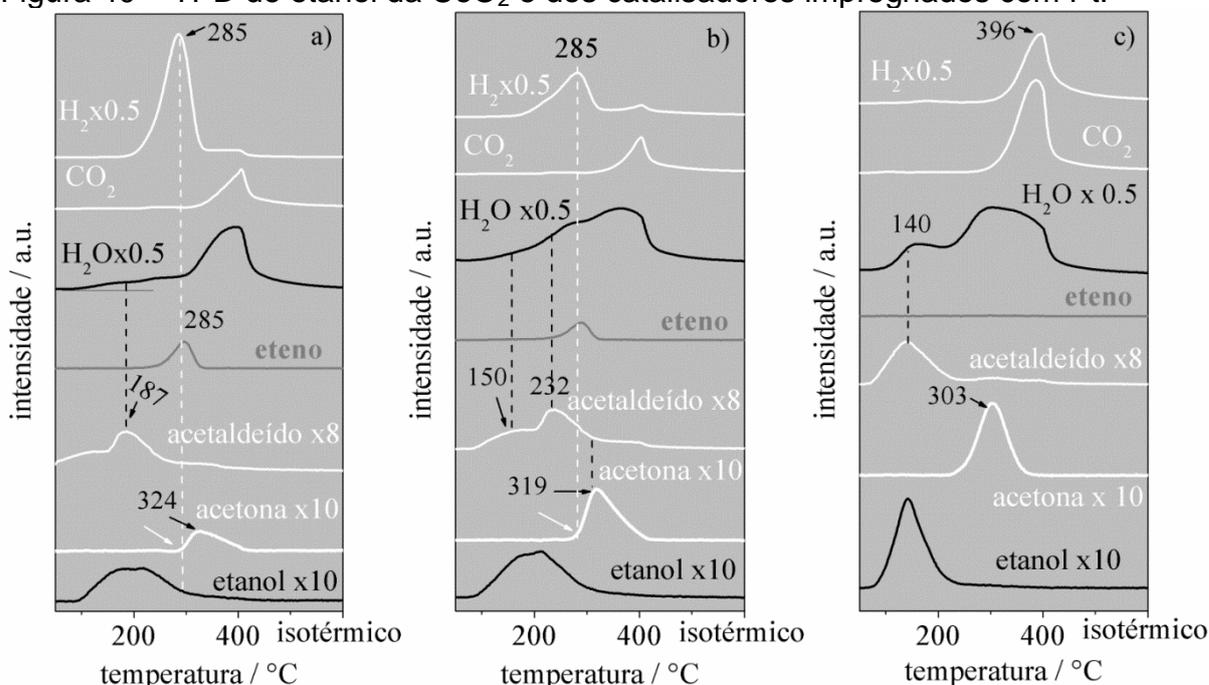
É possível verificar a partir da Figura 39 e

Tabela 10 que na CeO₂ a quantidade de H₂ dessorvida é muito menor que nos catalisadores impregnados com Pt, e a temperatura de dessorção é em torno de 100 °C mais alta. Outra informação relevante é que a menor porcentagem de Pt adicionada, 0,005% aumentou muito a quantidade de H₂ dessorvida em relação a CeO₂. Já o catalisador 0,2%Pt/CeO₂ aumentou também a quantidade dessorvida em relação a CeO₂ mas não proporcionalmente ao teor de Pt. Esse resultado está de acordo com o observado através

do TPR (Figura 35 e Tabela 9) onde se observa este mesmo comportamento, ou seja, o catalisador com menor quantidade de Pt exibe uma redutibilidade muito maior que a CeO_2 e o de 0,2% uma pequena melhora em relação ao de 0,005%. A partir deste resultado é possível mostrar a maior quantidade de vacâncias criadas com apenas 0,005% de Pt, possivelmente indícios da ocorrência de sistemas tipo átomos isolados, ou próximos dessa configuração, onde as propriedades são únicas.

Os perfis de TPD de etanol dos catalisadores 0,005%Pt/ CeO_2 , 0,2%Pt/ CeO_2 e CeO_2 são mostrados na Figura 40, onde estão representados os espectros de H_2 , CO_2 , H_2O , eteno, acetaldeído, etanol e acetona.

Figura 40 – TPD de etanol da CeO_2 e dos catalisadores impregnados com Pt.



Legenda: a) CeO_2 ; b) 0,005% Pt/ CeO_2 ; c) 0,2% Pt/ CeO_2 .

Fonte: O autor, 2021.

Verificando os espectros referentes à CeO_2 e à 0,005%Pt/ CeO_2 , é possível observar que ocorre a dessorção de acetaldeído via picos largos cujo máximo encontra-se em 187 e 150 °C, respectivamente. Esta dessorção nos dois casos é simultânea à da água sugerindo que a geração do aldeído ocorra via desidrogenação oxidativa do etanol (DI COSIMO *et al.*, 1998; GANDUGLIA-PIROVANO, 2015). Este dado mostra também que o catalisador de Pt é mais ativo que o CeO_2 o que é consistente com os dados de isoconversão apresentados a seguir. Esta etapa reduz o catalisador e forma vacâncias de O (vide Figura 28). No caso do catalisador 0,005%Pt/ CeO_2 ocorre uma formação adicional de acetaldeído em 232°C. Em 285 °C para CeO_2 e para 0,005%Pt/ CeO_2 ocorre a desidratação do etanol, verificado através da

formação de eteno (com menor intensidade para o último), água e um pico bem definido de H_2 . Este H_2 é proveniente da dissociação da água nas vacâncias de O formadas na etapa de desidrogenação oxidativa, que oxida os catalisadores. Nesta temperatura o pico de acetona surge (seta branca, Figura 40 a e b), juntamente com o CO_2 , subproduto da reação. O máximo do sinal da acetona ocorre para ambos os catalisadores em aproximadamente 320 °C. Vale destacar que a intensidade do sinal de acetona do catalisador com baixo teor de Pt é bem maior do que a CeO_2 , que é consistente com os resultados de isoconversão mostrados a seguir.

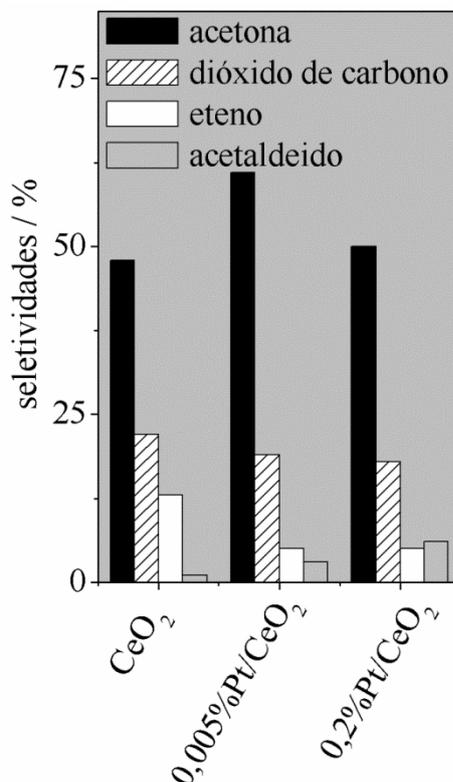
Interessante notar que a acetona se forma nos dois catalisadores (CeO_2 e $0.005\%Pt/CeO_2$) quase na mesma temperatura. Isto não é consistente com os dados de TPR e TPD de CO, que mostram que a Pt promove a redutibilidade da CeO_2 . Na verdade isso ocorre pois estes catalisadores estão reduzidos e são oxidados somente após a dissociação da H_2O (que ocorre para ambos na mesma temperatura). A partir deste ponto eles geram imediatamente a acetona.

A Figura 40c exibe o espectro de TPD de etanol do catalisador $0,2\%Pt/CeO_2$, onde se observam picos de acetaldeído e água em 140 °C os quais podem ser associados à desidrogenação oxidativa do etanol. Não é verificada a presença de eteno e, portanto, não ocorre a desidratação do etanol neste caso. Isto ocorre devido à forte capacidade de desidrogenação do catalisador que inibe a desidratação. Com o aumento da temperatura surge um pico de acetona e água em aproximadamente 300 °C. A formação de acetona ocorre com o catalisador ainda reduzido, indicando um comportamento diferenciado quando comparado aos outros dois catalisadores, conforme mecanismo sugerido por Yee *et al.* (1999), já apresentado anteriormente na Figura 8. Neste mecanismo a acetona é formada pela reação de desproporcionamento de duas espécies acetil (formadas a partir do acetaldeído), gerando acetona, CO e H_2 . Os dois últimos se oxidam gerando H_2O e CO_2 .

A Figura 41 mostra o resultado do teste catalítico, em isoconversão de 45%, dos catalisadores CeO_2 , $0,005\%Pt/CeO_2$ e $0,2\%Pt/CeO_2$ na reação de síntese de acetona a partir do etanol em presença de H_2O . A razão $massa_{cat}/vazão_{etanol/H_2O}$ utilizada nos testes foi igual a 1 gminL^{-1} para os catalisadores impregnados com Pt e de $3,6\text{ gminL}^{-1}$ para a CeO_2 . Os produtos observados na reação para todos os catalisadores são acetona, CO_2 , eteno e acetaldeído. Testes catalíticos para verificação de limitação difusional foram realizados e não apresentaram grandes variações, mostrando que problemas de difusão externa não devem estar presentes.

A partir do gráfico da Figura 41 observa-se que o catalisador $0,005\%Pt/CeO_2$ apresenta a maior seletividade à acetona entre os demais catalisadores e menor seletividade ao eteno que a CeO_2 . O aumento da quantidade de Pt diminui a seletividade à acetona e aumenta a seletividade ao acetaldeído.

Figura 41 – Seletividades da CeO_2 e dos catalisadores impregnados com Pt.



Legenda: Teste em isoconversão de 45%. Composição molar da mistura gasosa e temperatura de reação foram, $\text{N}_2:\text{H}_2\text{O}:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 91:8:1\%$ vol, e $400\text{ }^\circ\text{C}$, respectivamente.

Fonte: O autor, 2021.

A principal característica do mecanismo MVK é o uso do oxigênio da rede cristalina do catalisador na reação de oxidação. A etapa mais lenta deste mecanismo é a redução do catalisador, ou seja, a liberação do oxigênio da rede cristalina para incorporação na molécula a ser oxidada. No sistema em questão se observa que o catalisador $0,005\% \text{Pt}/\text{CeO}_2$ se reduz muito mais facilmente que a CeO_2 usando o H_2 e o CO como agentes redutores. Este fato se correlaciona com a maior seletividade para acetona observada no teste catalítico e maior formação de acetona no TPD de etanol do catalisador $0,005\% \text{Pt}/\text{CeO}_2$ quando se compara com a CeO_2 . Além disso, via TPD de etanol verifica-se que a oxidação do acetaldeído seguida da condensação ocorre em temperatura muito mais alta que a primeira etapa (síntese do acetaldeído) sugerindo que esta é a etapa mais lenta. Estas observações sugerem que os catalisadores em questão seguem a mecanismo de MVK.

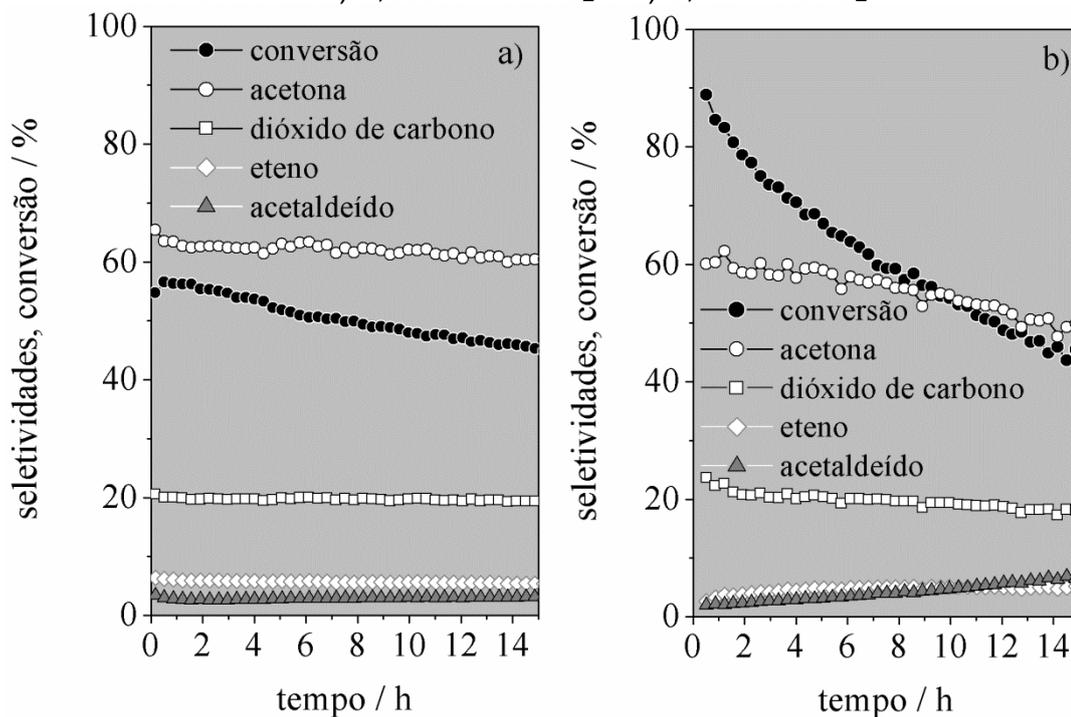
Vale destacar que, a atividade do catalisador se correlaciona com a formação de acetadeído. Como descrito no primeiro capítulo, a formação do acetaldeído tem como etapa

lenta a abstração de H da espécie etóxido. O 0,005%Pt/CeO₂ se reduz mais facilmente que CeO₂ gerando mais vacâncias de oxigênio. Como estas vacâncias são sítios básicos de Brønsted, a maior concentração destas espécies promove a formação de acetaldeído e consequentemente a atividade dos catalisadores. De fato, o menor tempo de contato usado no caso de 0,005%Pt/CeO₂ em comparação com a CeO₂ é uma indicação clara que a Pt em baixíssimas concentrações promove a formação da primeira etapa da reação em questão.

O catalisador 0,2% Pt/CeO₂ apresenta a menor seletividade a acetona e eteno e maior seletividade a acetaldeído quando comparada com o 0,005%Pt/CeO₂. Conforme observado no TPD de etanol, este catalisador parece seguir o mecanismo de formação de espécies acetil com posterior condensação das mesmas, assim como observado em várias caracterizações anteriormente explícitas, com destaque para o TPD de isopropanol. As características metálicas são predominantes neste catalisador. O que se observa no TPD de etanol é a formação do acetaldeído em condições semelhantes a do 0,005%Pt/CeO₂ e a seguir a formação de acetona, em uma superfície ainda reduzida pela desidrogenação oxidativa. Pode-se sugerir que a formação das espécies acetil (acetaldeído que perde H) tem correlação com o carácter desidrogenativo da Pt⁰. Vale salientar que a atividade de 0,2% Pt/CeO₂ é a mesma de 0,005%Pt/CeO₂ pois o número de vacâncias dos dois catalisadores deve ser semelhante (vide TPD de CO e TPR).

Os gráficos de conversão do etanol e seletividades ao longo do tempo para os catalisadores 0,005% Pt/CeO₂ e 0,2% Pt/CeO₂ são apresentados na Figura 42. Eles mostram o comportamento dos catalisadores durante 15 horas. Pode-se notar que o catalisador referente à Pt dispersa apresenta queda na conversão com o tempo de reação. Mas, vale observar que as seletividades se mantêm inalteradas. De modo geral, este tipo de comportamento é comum para reações redox e está ligado ao processo de redução e reoxidação do catalisador que tende para uma estabilização. Já o catalisador de carácter metálico inicia a reação com conversão elevada que cai fortemente à medida que a reação ocorre. Verifica-se que as seletividades se alteram durante a reação. Neste caso pode-se sugerir o processo de desativação, promovido pela presença do metal. Este resultado evidencia a desigualdade entre estes materiais, confirmando que a Pt apresenta espécies diferenciadas nestes dois catalisadores.

Figura 42 – Conversão de etanol e seletividades ao longo do tempo para os catalisadores a) 0,005% Pt/CeO₂ e b) 0,2% Pt/CeO₂.



Legenda: A vazão, composição molar da mistura gasosa, massa do catalisador e a temperatura da reação foram 50 mLmin⁻¹, N₂:H₂O:C₂H₅OH = 91:8:1% vol, 50 mg e 400 °C, respectivamente.

Fonte: O autor, 2021.

Devido às restrições impostas pela pandemia nenhuma técnica de caracterização avançada pode ser realizada para identificar se as espécies de Pt depositadas na célula se encontravam como átomos isolados, *clusters* ou nanopartículas. O que pode ser verificado é que mesmo uma pequena porcentagem de metal adicionada ao catalisador através do processo de impregnação pode introduzir modificações significativas no comportamento catalítico para a reação de síntese da acetona a partir do etanol utilizando água como agente oxidante. Além disso, sugere-se que a porcentagem de 0,2% de Pt apresente espécies de maior tamanho que os demais catalisadores, possivelmente nanopartículas de Pt e/ou PtO₂.

CONCLUSÕES

Foram sintetizados óxidos de cério puro e impregnados com três metais nobres, Ag, Pt e Pd, a fim de verificar suas características como promotores na reação de síntese de acetona a partir do etanol, na presença de água como agente oxidante, e também avaliar se o mecanismo proposto no Capítulo 1 seria aplicado neste caso. A adição dos metais melhora as características oxirredutoras (TPD de CO e também TPR), com destaque para os catalisadores de Pt. Vale salientar que, a presença de Pt promove também um aumento da capacidade de desidrogenação (TPD de isopropanol) e conseqüentemente a geração de acetaldeído, primeira etapa na síntese da acetona. A partir dos resultados obtidos no TPD de etanol, das demais caracterizações e testes catalíticos é possível propor que os catalisadores com teores baixos de Pt sigam o mecanismo MvK. Já a amostra de teor mais elevado, 0,2% Pt/CeO₂, segue o mecanismo de desproporcionamento das espécies acetil conforme proposto por Yee *et. al* (1999).

Considerando o sistema utilizando CeO₂ preparado por precipitação, ou seja, via rota convencional, e Pt, é possível propor que em termos de atividade, seletividade e estabilidade o catalisador 0,005%Pt/CeO₂ é o melhor sistema dentre o conjunto analisado, mostrando que esta dopagem é capaz de alterar significativamente as propriedades oxirredutoras do catalisador, que são as mais relevantes para a reação em questão.

CONSIDERAÇÕES FINAIS E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

No Capítulo 1 foram sintetizados nanocatalisadores (cubos e poliedros) de CeO_2 , dopados com Ag e estes foram avaliados na reação de síntese da acetona a partir do etanol. Os nanopoliedros se mostraram os mais promissores para a reação em questão, exibindo não só maior número de vacâncias de oxigênio quando reduzidos, como também gerando as vacâncias com maior facilidade. As vacâncias são sítios ativos e a adição de Ag neste sistema promove a formação destas espécies. A partir das caracterizações realizadas com os nanocatalisadores, e do teste catalítico, foi possível descrever o mecanismo da reação onde a etapa mais lenta (abstração de O da rede) é baseada no mecanismo MvK.

No Capítulo 2, CeO_2 puro e impregnado com Pt, foram caracterizados a partir de técnicas não usuais (TPD de CO, TPD de isopropanol, TPD de H_2O), mas fundamentais para descrever estes catalisadores. Estas informações foram úteis na verificação do mecanismo de reação para síntese da acetona a partir do etanol, sugerido no Capítulo 1. O baixíssimo teor de Pt impregnado (0,005% Pt) sugere um comportamento característico de átomos isolados, em que o metal torna a superfície do óxido eletrofílica, facilitando a saída do O da rede, tornando o catalisador mais redutível e gerando maior quantidade de vacâncias de oxigênio, enquanto o teor de 0,2%, faz com que o sistema caminhe para outro tipo de mecanismo, onde o caráter metálico da Pt se sobrepõe, resultando na geração de acetona através do mecanismo sugerido por Yee *et al.* (1999). Com isso, o mecanismo desta reação depende do teor de Pt impregnado. O mecanismo MvK é verificado apenas para os baixíssimos teores de metal, onde os átomos parecem estar muito dispersos.

Algumas sugestões para trabalhos posteriores são listadas a seguir.

- Estudo de outras morfologias de nanopartículas de CeO_2 na reação de síntese da acetona a partir do etanol;
- Incorporação de outros metais nas nanopartículas de CeO_2 e verificação da atividade, seletividade e estabilidade do catalisador para acetona;
- Quantificação das vacâncias de oxigênio para os catalisadores impregnados com Pt;
- Estudo do efeito da inclusão de Zr na CeO_2 com o intuito de aumentar as vacâncias de O;
- Realização de análise de microscopia eletrônica de transmissão com correção de aberração a fim de verificar o tipo de espécie de Pt depositada no óxido de cério, se são átomos isolados, *clusters* ou nanopartículas;

- Estudos teóricos pela teoria do funcional de densidade (*density functional theory*, DFT) para comparação com os resultados experimentais encontrados neste trabalho acerca da determinação da Pt na CeO₂.
- Análise das amostras dos catalisadores impregnados com Pt pós-reação, por meio de termogravimetria para verificar a possível presença de compostos carbonáceos.

REFERENCIAS

- ACERBI, N.; GOLUNSKI, S.; TSANG, S. C.; DALY, H.; HARDACRE, C.; SMITH, R.; COLLIER, P. Promotion of Ceria Catalysts by Precious Metals: Changes in Nature of the Interaction under Reducing and Oxidizing Conditions. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 116, n. 25, p. 13569–13583, 28 jun. 2012.
- ACKLAND, K.; COEY, J. M. D. Room temperature magnetism in CeO₂: A review. *Physics Reports*, v. 746, p. 1–39, 10 jul. 2018.
- ALARAWI, A.; RAMALINGAM, V.; HE, J. Recent advances in emerging single atom confined two-dimensional materials for water splitting applications. *Materials Today Energy*, v. 11, p. 1–23, 2019.
- ANSARI, S. A.; KHAN, M. M.; ANSARI, M. O.; KALATHIL, S.; LEE, J.; CHO, M. H. Band gap engineering of CeO₂ nanostructure using an electrochemically active biofilm for visible light applications. *RSC Adv.*, v. 4, n. 32, p. 16782–16791, 2014.
- ARAMENDÍA, M. A.; BORAU, V.; JIMÉNEZ, C.; MARINAS, A.; MARINAS, J. M.; RUIZ, J. R.; URBANO, F. J. Magnesium-containing mixed oxides as basic catalysts: base characterization by carbon dioxide TPD–MS and test reactions. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 218, n. 1, p. 81–90, ago. 2004.
- ARANIFARD, S.; AMMAL, S. C.; HEYDEN, A. On the importance of metal–oxide interface sites for the water–gas shift reaction over Pt/CeO₂ catalysts. *Journal of Catalysis*, v. 309, p. 314–324, jan. 2014.
- BONANNI, S.; AÏT-MANSOUR, K.; HARBICH, W.; BRUNE, H. Reaction-Induced Cluster Ripening and Initial Size-Dependent Reaction Rates for CO Oxidation on Pt n /TiO₂ (110)-(1×1). *Journal of the American Chemical Society*, v. 136, n. 24, p. 8702–8707, 18 jun. 2014.
- BOUDART, M. *Advances in Catalysis*. [s.l: s.n.], [1969]. v. 20, p. 153–166.
- BOZELL, J. J.; PETERSEN, G. R. Technology development for the production of biobased products from biorefinery carbohydrates: the US Department of Energy’s “Top 10” revisited. *Green Chemistry*, v. 12, n. 4, p. 539, 2010.
- BRASIL. Companhia Nacional de Abastecimento. *País confirma recorde na produção de etanol: 35,6 bilhões de litros na safra 2019/20*. Disponível em: <<https://www.conab.gov.br/ultimas-noticias/3342-pais-confirma-recorde-historico-na-producao-de-etanol-35-6-bilhoes-de-litros-na-safra-2019-20>>. Acesso em: 25 fev. 2021.
- BRONSATO, B. J. DA S.; ZONETTI, P. C.; MOREIRA, C. R.; MENDOZA, C. D.; MAIA DA COSTA, M. E. H.; ALVES, O. C.; DE AVILLEZ, R. R.; APPEL, L. G. How the interaction between In₂O₃-ZrO₂ promotes the isobutene synthesis from ethanol? *Catalysis Today*, n. july, 2020.
- BYRAPPA, K.; YOSHIMURA, M. *Handbook of Hydrothermal Technology: a Technology for Crystal Growth and Materials Processing*. New Jersey: Noyes Publications, 2001.
- CARGNELLO, M.; DOAN-NGUYEN, V. V. T.; GORDON, T. R.; DIAZ, R. E.; STACH, E. A.; GORTE, R. J.; FORNASIERO, P.; MURRAY, C. B. Control of Metal Nanocrystal Size Role for Ceria Catalysts. *Science*, v. 341, n. 2013, p. 771–773, 2014.

CARREGOSA, J. D. C.; GRILO, J. P. F.; GODOI, G. S.; MACEDO, D. A.; NASCIMENTO, R. M.; OLIVEIRA, R. M. P. B. Microwave-assisted hydrothermal synthesis of ceria (CeO₂): Microstructure, sinterability and electrical properties. *Ceramics International*, v. 46, n. 14, p. 23271–23275, out. 2020.

CHAGAS, L. H.; ZONETTI, P. C.; MATHEUS, C. R. V.; RABELLO, C. R. K.; ALVES, O. C.; APPEL, L. G. The Role of the Oxygen Vacancies in the Synthesis of 1, 3-Butadiene from Ethanol. *ChemCatChem*, v. 11, n. 22, p. 5625–5632, 21 nov. 2019.

CHANG, H.-Y.; CHEN, H.-I. Morphological evolution for CeO₂ nanoparticles synthesized by precipitation technique. *Journal of Crystal Growth*, v. 283, n. 3–4, p. 457–468, out. 2005.

CHANG, S.; LI, M.; HUA, Q.; ZHANG, L.; MA, Y.; YE, B.; HUANG, W. Shape-dependent interplay between oxygen vacancies and Ag–CeO₂ interaction in Ag/CeO₂ catalysts and their influence on the catalytic activity. *Journal of Catalysis*, v. 293, p. 195–204, set. 2012.

CHEN, B.; MA, Y.; DING, L.; XU, L.; WU, Z.; YUAN, Q.; HUANG, W. Reactivity of Hydroxyls and Water on a CeO₂ (111) Thin Film Surface: The Role of Oxygen Vacancy. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 117, n. 11, p. 5800–5810, 21 mar. 2013a.

CHEN, L.; FLEMING, P.; MORRIS, V.; HOLMES, J. D.; MORRIS, M. A. Size-Related Lattice Parameter Changes and Surface Defects in Ceria Nanocrystals. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 114, n. 30, p. 12909–12919, 5 ago. 2010a.

CHEN, P.-L.; CHEN, I.-W. Reactive Cerium(IV) Oxide Powders by the Homogeneous Precipitation Method. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 76, n. 6, p. 1577–1583, jun. 1993.

CHEN, W.-T.; CHEN, K.-B.; WANG, M.-F.; WENG, S.-F.; LEE, C.-S.; LIN, M. C. Enhanced catalytic activity of Ce_{1-x}M_xO₂ (M = Ti, Zr, and Hf) solid solution with controlled morphologies. *Chemical Communications*, v. 46, n. 19, p. 3286, 2010b.

CHEN, Y.; LIU, T.; CHEN, C.; SUN, R.; LV, S.; SAITO, M.; TSUKIMOTO, S.; WANG, Z. Facile synthesis of hybrid hexagonal CeF₃ nano-disks on CeO₂ frustum pyramids. *Materials Letters*, v. 92, p. 7–10, fev. 2013b.

CHOUDHURY, B.; CHOUDHURY, A. Ce³⁺ and oxygen vacancy mediated tuning of structural and optical properties of CeO₂ nanoparticles. *Materials Chemistry and Physics*, v. 131, n. 3, p. 666–671, 5 jan. 2012.

DERITA, L.; DAI, S.; LOPEZ-ZEPEDA, K.; PHAM, N.; GRAHAM, G. W.; PAN, X.; CHRISTOPHER, P. Catalyst Architecture for Stable Single Atom Dispersion Enables Site-Specific Spectroscopic and Reactivity Measurements of CO Adsorbed to Pt Atoms, Oxidized Pt Clusters, and Metallic Pt Clusters on TiO₂. *Journal of the American Chemical Society*, v. 139, n. 40, p. 14150–14165, 11 out. 2017.

DI COSIMO, J. I.; DÍEZ, V. K.; XU, M.; IGLESIA, E.; APESTEGUÍA, C. R. Structure and Surface and Catalytic Properties of Mg-Al Basic Oxides. *Journal of Catalysis*, v. 178, n. 2, p. 499–510, set. 1998.

FERNANDES, D. M.; ALCOVER NETO, A.; CARDOSO, M. J. B.; ZOTIN, F. M. Z. Commercial automotive catalysts: Chemical, structural and catalytic evaluation, before and after aging. *Catalysis Today*, v. 133–135, n. 1–4, p. 574–581, abr. 2008.

GALLO, J. M. R.; BUENO, J. M. C.; SCHUCHARDT, U. Catalytic Transformations of Ethanol

- for Biorefineries. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 25, n. 12, p. 2229–2243, 2014.
- GANDUGLIA-PIROVANO, M. V. The non-innocent role of cerium oxide in heterogeneous catalysis: A theoretical perspective. *Catalysis Today*, v. 253, p. 20–32, set. 2015.
- GOGOTSI, Y. (ed.). *Nanomaterials handbook*. New York: Taylor & Francis Group, 2006.
- GONG, J.; MENG, F.; YANG, X.; FAN, Z.; LI, H. Controlled hydrothermal synthesis of triangular CeO₂ nanosheets and their formation mechanism and optical properties. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 689, p. 606–616, dez. 2016.
- GONZALEZ, G. G.; ZONETTI, P. C.; SILVEIRA, E. B.; MENDES, F. M. T.; DE AVILLES, R. R.; RABELLO, C. R. K.; ZOTIN, F. M. Z.; APPEL, L. G. Two mechanisms for acetic acid synthesis from ethanol and water. *Journal of Catalysis*, v. 380, p. 343–351, 1 dez. 2019.
- GROEN, J. C.; PEFFER, L. A. A.; PÉREZ-RAMÍREZ, J. Pore size determination in modified micro- and mesoporous materials. Pitfalls and limitations in gas adsorption data analysis. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 60, n. 1–3, p. 1–17, jun. 2003.
- GU, X.; GE, J.; ZHANG, H.; AUROUX, A.; SHEN, J. Structural, redox and acid–base properties of V₂O₅/CeO₂ catalysts. *Thermochimica Acta*, v. 451, n. 1–2, p. 84–93, dez. 2006.
- HARUTA, M.; KOBAYASHI, T.; SANO, H.; YAMADA, N. Novel Gold Catalysts for the Oxidation of Carbon Monoxide at a Temperature far Below 0 °C. *Chemistry Letters*, v. 16, n. 2, p. 405–408, 5 fev. 1987.
- HAYASHI, F.; TANAKA, M.; LIN, D.; IWAMOTO, M. Surface structure of yttrium-modified ceria catalysts and reaction pathways from ethanol to propene. *Journal of Catalysis*, v. 316, p. 112–120, jul. 2014.
- HEIZ, U.; SANCHEZ, A.; ABBET, S.; SCHNEIDER, W.-D. Catalytic Oxidation of Carbon Monoxide on Monodispersed Platinum Clusters: Each Atom Counts. *Journal of the American Chemical Society*, v. 121, n. 13, p. 3214–3217, abr. 1999.
- HIRANO, M.; KATO, E. Hydrothermal Synthesis of Cerium(IV) Oxide. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 79, n. 3, p. 777–780, 13 abr. 1996.
- _____. Hydrothermal Synthesis of Nanocrystalline Cerium(IV) Oxide Powders. *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 88, p. 786–788, 1999.
- HO, C.; YU, J. C.; KWONG, T.; MAK, A. C.; LAI, S. Morphology-Controllable Synthesis of Mesoporous CeO₂ Nano- and Microstructures. *Chemistry of Materials*, v. 17, n. 17, p. 4514–4522, 23 ago. 2005.
- HU, X.; YU, J. C. Continuous Aspect-Ratio Tuning and Fine Shape Control of Monodisperse α -Fe₂O₃ Nanocrystals by a Programmed Microwave–Hydrothermal Method. *Advanced Functional Materials*, v. 18, n. 6, p. 880–887, 25 mar. 2008.
- HUANG, P. X.; WU, F.; ZHU, B. L.; GAO, X. P.; ZHU, H. Y.; YAN, T. Y.; HUANG, W. P.; WU, S. H.; SONG, D. Y. CeO₂ Nanorods and Gold Nanocrystals Supported on CeO₂ Nanorods as Catalyst. *The Journal of Physical Chemistry B*, v. 109, n. 41, p. 19169–19174, 20 out. 2005.
- IDRISS, H.; SEEBAUER, E. G. Reactions of ethanol over metal oxides. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 152, n. 1–2, p. 201–212, mar. 2000.

IHS MARKIT. *Propylene: Chemical Economics Handbook*. Disponível em: <<https://ihsmarkit.com/products/propylene-chemical-economics-handbook.html>>. Acesso em: 19 jan. 2021.

IHS MARKIT. *Acetone: Chemical Economics Handbook*. Disponível em: <<https://ihsmarkit.com/products/acetone-chemical-economics-handbook.html>>. Acesso em: 19 jan. 2021.

INDEPENDENT COMMODITY INTELLIGENCE SERVICES. *Acetone prices, markets & analysis*. Disponível em: <<https://www.icis.com/explore/commodities/chemicals/acetone/>>. Acesso em: 15 jan. 2020.

INEOS PHENOL. *Sobre Ineos Phenol*. Disponível em: <<https://www.ineos.com/businesses/ineos-phenol/>>. Acesso em: 18 jul. 2021.

IWAMOTO, M.; TANAKA, M.; HIRAKAWA, S.; MIZUNO, S.; KUROSAWA, M. Pulse and IR Study on the Reaction Pathways for the Conversion of Ethanol to Propene over Scandium-Loaded Indium Oxide Catalysts. *ACS Catalysis*, v. 4, n. 10, p. 3463–3469, 3 out. 2014.

IWAMOTO, M. Selective catalytic conversion of bio-ethanol to propene: A review of catalysts and reaction pathways. *Catalysis Today*, v. 242, n. PB, p. 243–248, mar. 2015.

JARDINE, J. G.; BARROS, T. D. *Álcool*. Disponível em: <<https://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/agroenergia/arvore/CONT000f837cz5r0z8kfsx007poik77p5zs9.html>>. Acesso em: 26 fev. 2021.

JIANG, J.; OBERDÖRSTER, G.; BISWAS, P. Characterization of size, surface charge, and agglomeration state of nanoparticle dispersions for toxicological studies. *Journal of Nanoparticle Research*, v. 11, n. 1, p. 77–89, 25 jan. 2009.

JIANG, Z.; JING, M.; FENG, X.; XIONG, J.; HE, C.; DOUTHWAITE, M.; ZHENG, L.; SONG, W.; LIU, J.; QU, Z. Stabilizing platinum atoms on CeO₂ oxygen vacancies by metal-support interaction induced interface distortion: Mechanism and application. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 278, n. January, p. 119304, dez. 2020.

JING, X.; WANG, H.; CHEN, H.; HUANG, J.; LI, Q.; SUN, D. Biosynthesized Ag/ α -Al₂O₃ catalyst for ethylene epoxidation: the influence of silver precursors. *RSC Adv.*, v. 4, n. 52, p. 27597–27603, 2014.

KOCH, C. C. *Nanostructured Materials Processing: Properties and Potential Applications*. Norwich, New York: Noyes Publication/William Andrew Publishing, 2002.

KOVACEVIC, M.; MOJET, B. L.; VAN OMMEN, J. G.; LEFFERTS, L. Effects of Morphology of Cerium Oxide Catalysts for Reverse Water Gas Shift Reaction. *Catalysis Letters*, v. 146, n. 4, p. 770–777, 20 abr. 2016.

KULKARNI, S. K. *Nanotechnology: Principles and Practices*. 3rd. ed. Cham: Springer International Publishing, 2015.

KUMAR, R.; ENJAMURI, N.; SHAH, S.; AL-FATESH, A. S.; BRAVO-SUÁREZ, J. J.; CHOWDHURY, B. Ketonization of oxygenated hydrocarbons on metal oxide based catalysts. *Catalysis Today*, v. 302, p. 16–49, 15 mar. 2018.

LAMER, V. K.; DINEGAR, R. H. Theory, Production and Mechanism of Formation of Monodispersed Hydrosols. *Journal of the American Chemical Society*, v. 72, p. 4847–4854, maio 1950.

LAWRENCE, N. J.; BREWER, J. R.; WANG, L.; WU, T.-S.; WELLS-KINGSBURY, J.; IHRIG, M. M.; WANG, G.; SOO, Y.-L.; MEI, W.-N.; CHEUNG, C. L. Defect Engineering in Cubic Cerium Oxide Nanostructures for Catalytic Oxidation. *Nano Letters*, v. 11, n. 7, p. 2666–2671, 13 jul. 2011.

LETICHEVSKY, S.; TELLEZ, C. A.; AVILLEZ, R. R. DE; SILVA, M. I. P. DA; FRAGA, M. A.; APPEL, L. G. Obtaining CeO₂–ZrO₂ mixed oxides by coprecipitation: role of preparation conditions. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 58, n. 3–4, p. 203–210, 28 jun. 2005.

LI, Y.; SHEN, W. Morphology-dependent nanocatalysts: Rod-shaped oxides. *Chem. Soc. Rev.*, v. 43, n. 5, p. 1543–1574, 2014.

LIANG, S.; HAO, C.; SHI, Y. The Power of Single-Atom Catalysis. *ChemCatChem*, v. 7, n. 17, p. 2559–2567, 1 set. 2015.

LIGNIER, P.; BELLABARBA, R.; TOOZE, R. P. Scalable strategies for the synthesis of well-defined copper metal and oxidenanocrystals. *Chem. Soc. Rev.*, v. 41, n. 5, p. 1708–1720, 2012.

LIMA, A. F. F. DE; ZONETTI, P. C.; RODRIGUES, C. P.; APPEL, L. G. The first step of the propylene generation from renewable raw material: Acetone from ethanol employing CeO₂ doped by Ag. *Catalysis Today*, v. 279, p. 252–259, 1 jan. 2017.

LIMA, S. M. DE; SILVA, A. M.; DA CRUZ, I. O.; JACOBS, G.; DAVIS, B. H.; MATTOS, L. V.; NORONHA, F. B. H₂ production through steam reforming of ethanol over Pt/ZrO₂, Pt/CeO₂ and Pt/CeZrO₂ catalysts. *Catalysis Today*, v. 138, n. 3–4, p. 162–168, nov. 2008.

LIU, F.; MEN, Y.; WANG, J.; HUANG, X.; WANG, Y.; AN, W. The Synergistic Effect to Promote the Direct Conversion of Bioethanol into Isobutene over Ternary Multifunctional CrxZnyZrzOn Catalysts. *ChemCatChem*, v. 9, n. 10, p. 1758–1764, 23 maio 2017.

LIU, L.; CORMA, A. Metal Catalysts for Heterogeneous Catalysis: From Single Atoms to Nanoclusters and Nanoparticles. *Chemical Reviews*, v. 118, n. 10, p. 4981–5079, 2018.

MAI, H.-X.; SUN, L.-D.; ZHANG, Y.-W.; SI, R.; FENG, W.; ZHANG, H.-P.; LIU, H.-C.; YAN, C.-H. Shape-Selective Synthesis and Oxygen Storage Behavior of Ceria Nanopolyhedra, Nanorods, and Nanocubes. *The Journal of Physical Chemistry B*, v. 109, n. 51, p. 24380–24385, 29 dez. 2005.

MATHEUS, C. R. V.; CHAGAS, L. H.; GONZALEZ, G. G.; FALABELLA S. AGUIAR, E.; APPEL, L. G. Synthesis of Propene from Ethanol: A Mechanistic Study. *ACS Catalysis*, v. 8, n. 8, p. 7667–7678, 3 ago. 2018.

MCFARLAND, E. W.; METIU, H. Catalysis by Doped Oxides. *Chemical Reviews*, v. 113, n. 6, p. 4391–4427, 12 jun. 2013.

MEHER, S. K.; RANGA RAO, G. Tuning, via Counter Anions, the Morphology and Catalytic Activity of CeO₂ Prepared under Mild Conditions. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 373, n. 1, p. 46–56, 1 maio 2012.

MERCHANT RESEARCH AND CONSULTING LTD. *Acetone: 2020 World Market Outlook and Forecast up to 2029*. Disponível em: <<https://mcgroup.co.uk/researches/acetone>>. Acesso em: 21 jan. 2021.

METIU, H.; CHRÉTIEN, S.; HU, Z.; LI, B.; SUN, X. Chemistry of Lewis Acid–Base Pairs on Oxide Surfaces. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 116, n. 19, p. 10439–10450, 17

maio 2012.

MIAO, J.-J.; WANG, H.; LI, Y.-R.; ZHU, J.-M.; ZHU, J.-J. Ultrasonic-induced synthesis of CeO₂ nanotubes. *Journal of Crystal Growth*, v. 281, n. 2–4, p. 525–529, 1 ago. 2005.

MORAES, T. S.; NETO, R. C. R.; RIBEIRO, M. C.; MATTOS, L. V.; KOURTELESIS, M.; LADAS, S.; VERYKIOS, X.; BELLOT NORONHA, F. The study of the performance of PtNi/CeO₂-nanocube catalysts for low temperature steam reforming of ethanol. *Catalysis Today*, v. 242, p. 35–49, mar. 2015.

MURTHY, R. S.; PATNAIK, P.; SIDHESWARAN, P.; JAYAMANI, M. Conversion of ethanol to acetone over promoted iron oxide catalysis. *Journal of Catalysis*, v. 109, n. 2, p. 298–302, fev. 1988.

NAKAJIMA, T.; TANABE, K.; YAMAGUCHI, T.; MATSUZAKI, I.; MISHIMA, S. Conversion of ethanol to acetone over zinc oxide-calcium oxide catalyst. *Applied Catalysis*, v. 52, n. 1, p. 237–248, jan. 1989.

NAKAJIMA, T.; YAMAGUCHI, T.; TANABE, K. Efficient synthesis of acetone from ethanol over ZnO–CaO catalyst. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, n. 6, p. 394–395, 1987.

NEGI, K.; UMAR, A.; CHAUHAN, M. S.; AKHTAR, M. S. Ag/CeO₂ nanostructured materials for enhanced photocatalytic and antibacterial applications. *Ceramics International*, v. 45, n. 16, p. 20509–20517, 1 nov. 2019.

NISHIGUCHI, T.; MATSUMOTO, T.; KANAI, H.; UTANI, K.; MATSUMURA, Y.; SHEN, W.-J.; IMAMURA, S. Catalytic steam reforming of ethanol to produce hydrogen and acetone. *Applied Catalysis A: General*, v. 279, n. 1–2, p. 273–277, 28 jan. 2005.

NOLAN, M.; PARKER, S. C.; WATSON, G. W. The electronic structure of oxygen vacancy defects at the low index surfaces of ceria. *Surface Science*, v. 595, n. 1–3, p. 223–232, 5 dez. 2005.

PANAHI-KALAMUEI, M.; ALIZADEH, S.; MOUSAVI-KAMAZANI, M.; SALAVATI-NIASARI, M. Synthesis and characterization of CeO₂ nanoparticles via hydrothermal route. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, v. 21, p. 1301–1305, jan. 2015.

PERRICHON, V.; LAACHIR, A.; BERGERET, G.; FRÉTY, R.; TOURNAYAN, L.; TOURET, O. Reduction of cerias with different textures by hydrogen and their reoxidation by oxygen. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, v. 90, n. 5, p. 773–781, 1994.

PINJARI, D. V.; PANDIT, A. B. Room temperature synthesis of crystalline CeO₂ nanopowder: Advantage of sonochemical method over conventional method. *Ultrasonics Sonochemistry*, v. 18, n. 5, p. 1118–1123, set. 2011.

PORQUERAS, I. Characteristics of e-beam deposited electrochromic CeO₂ thin films. *Solid State Ionics*, v. 165, n. 1–4, p. 131–137, dez. 2003.

QIN, J.; LU, J.; CAO, M.; HU, C. Synthesis of porous CuO–CeO₂ nanospheres with an enhanced low-temperature CO oxidation activity. *Nanoscale*, v. 2, n. 12, p. 2739, 2010.

QU, Z.; YU, F.; ZHANG, X.; WANG, Y.; GAO, J. Support effects on the structure and catalytic activity of mesoporous Ag/CeO₂ catalysts for CO oxidation. *Chemical Engineering Journal*, v. 229, p. 522–532, ago. 2013.

RAO, C. N. R.; CHEETHAM, A. K. Science and technology of nanomaterials: Current status

and future prospects. *Journal of Materials Chemistry*, v. 11, n. 12, p. 2887–2894, 2001.

RAO, C. N. R.; MÜLLER, A.; CHEETHAM, A. K. *The Chemistry of Nanomaterials*. [s.l.]: Wiley, 2004.

RAO, K. N.; BHARALI, P.; THRIMURTHULU, G.; REDDY, B. M. Supported copper–ceria catalysts for low temperature CO oxidation. *Catalysis Communications journal*, v. 11, p. 863–866, 2010.

RAO, R.; YANG, M.; LI, C.; DONG, H.; FANG, S.; ZHANG, A. A facile synthesis for hierarchical porous CeO₂ nanobundles and their superior catalytic performance for CO oxidation. *Journal of Materials Chemistry A*, v. 3, n. 2, p. 782–788, 2015.

RHODIA POLIAMIDA E ESPECIALIDADES LTDA. Resolução N° 91, de 16 de setembro de 2020. *Diário Oficial da União - Imprensa Nacional, Brasília, DF*, v. 179, n. 1, p. 7 (1-97), 17 set. 2020.

RILEY, C.; ZHOU, S.; KUNWAR, D.; DE LA RIVA, A.; PETERSON, E.; PAYNE, R.; GAO, L.; LIN, S.; GUO, H.; DATYE, A. Design of Effective Catalysts for Selective Alkyne Hydrogenation by Doping of Ceria with a Single-Atom Promotor. *Journal of the American Chemical Society*, v. 140, n. 40, p. 12964–12973, 10 out. 2018.

RODRIGUES, C. P.; ZONETTI, P. C.; SILVA, C. G.; GASPAR, A. B.; APPEL, L. G. Chemicals from ethanol—The acetone one-pot synthesis. *Applied Catalysis A: General*, v. 458, p. 111–118, 10 maio 2013.

RORRER, J. E.; TOSTE, F. D.; BELL, A. T. Mechanism and Kinetics of Isobutene Formation from Ethanol and Acetone over Zn_xZr_yO_z. *ACS Catalysis*, v. 9, n. 12, p. 10588–10604, 6 dez. 2019.

RYBAK, P.; TOMASZEWSKA, B.; MACHOCKI, A.; GRZEGORCZYK, W.; DENIS, A. Conversion of ethanol over supported cobalt oxide catalysts. *Catalysis Today*, v. 176, n. 1, p. 14–20, 1 nov. 2011.

SAYLE, T. X. T.; PARKER, S. C.; CATLOW, C. R. A. The role of oxygen vacancies on ceria surfaces in the oxidation of carbon monoxide. *Surface Science*, v. 316, n. 3, p. 329–336, set. 1994.

SAYLE, T. X. T.; PARKER, S. C.; SAYLE, D. C. Oxidising CO to CO₂ using ceria nanoparticles. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 7, n. 15, p. 2936, 2005.

SCHMELZER, J. W. P. *Nucleation Theory and Applications*. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2005.

SEPÚLVEDA-ESCRIBANO, A.; COLOMA, F.; RODRÍGUEZ-REINOSO, F. Promoting Effect of Ceria on the Gas Phase Hydrogenation of Crotonaldehyde over Platinum Catalysts. *Journal of Catalysis*, v. 178, n. 2, p. 649–657, set. 1998.

SHELL CHEMICALS LP. *Locais de Fabricação*. Disponível em: <<https://www.shell.com/business-customers/chemicals/manufacturing-locations.html>>. Acesso em: 18 jul. 2021.

SILVA-CALPA, L. DEL R.; ZONETTI, P. C.; DE OLIVEIRA, D. C.; DE AVILLEZ, R. R.; APPEL, L. G. Acetone from ethanol employing Zn_xZr_{1-x}O_{2-y}. *Catalysis Today*, v. 289, p. 264–272, jul. 2017.

SING, K. S. W. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984). *Pure and Applied Chemistry*, v. 57, n. 4, p. 603–619, 1 jan. 1985.

SPANIER, J. E.; ROBINSON, R. D.; ZHANG, F.; CHAN, S.-W.; HERMAN, I. P. Size-dependent properties of CeO₂-y nanoparticles as studied by Raman scattering. *Physical Review B*, v. 64, n. 24, p. 245407, 29 nov. 2001.

SPEZZATI, G.; BENAVIDEZ, A. D.; DELARIVA, A. T.; SU, Y.; HOFMANN, J. P.; ASAHINA, S.; OLIVIER, E. J.; NEETHLING, J. H.; MILLER, J. T.; DATYE, A. K.; HENSEN, E. J. M. CO oxidation by Pd supported on CeO₂(100) and CeO₂(111) facets. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 243, n. 100, p. 36–46, abr. 2019.

SUN, Y. Controlled synthesis of colloidal silver nanoparticles in organic solutions: empirical rules for nucleation engineering. *Chem. Soc. Rev.*, v. 42, n. 7, p. 2497–2511, 2013.

TAMBAT, S.; UMALE, S.; SONTAKKE, S. Photocatalytic degradation of Milling Yellow dye using sol–gel synthesized CeO₂. *Materials Research Bulletin*, v. 76, p. 466–472, abr. 2016.

TARTAJ, P.; MORALES, M. DEL P.; VEINTEMILLAS-VERDAGUER, S.; GONZÁLEZ-CARREÑO, T.; SERNA, C. J. The preparation of magnetic nanoparticles for applications in biomedicine. *Journal of Physics D: Applied Physics*, v. 36, n. 13, p. 182–197, 2003.

TIERNAN, M. J.; FINLAYSON, O. E. Effects of ceria on the combustion activity and surface properties of Pt/Al₂O₃ catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 19, n. 1, p. 23–35, out. 1998.

TRADE MAP. *Trade statistics for international business development*. Disponível em: <<https://www.trademap.org/Index.aspx>>. Acesso em: 26 nov. 2019.

TROVARELLI, A. Catalytic Properties of Ceria and CeO₂-Containing Materials. *Catalysis Reviews*, v. 38, n. 4, p. 439–520, nov. 1996.

TROVARELLI, A. *Catalysis by Ceria and Related Materials*. 2. ed. London: Imperial College Press, 2005. v. 2

UNICA. *Histórico de produção e moagem*. Disponível em: <<https://observatoriodacana.com.br/historico-de-producao-e-moagem.php?idMn=31&tipoHistorico=2>>. Acesso em: 25 fev. 2021.

UNITED NATIONS ENVIRONMENT PROGRAMME. Global Chemicals Outlook. *ICIS - Independent Commodity Intelligence Services*, 2020.

VALDEN, M.; LAI, X.; GOODMAN, D. W. Onset of Catalytic Activity of Gold Clusters on Titania with the Appearance of Nonmetallic Properties. *Science*, v. 281, n. 5383, p. 1647–1650, 11 set. 1998.

VÉDRINE, J. C. Acid–base characterization of heterogeneous catalysts: an up-to-date overview. *Research on Chemical Intermediates*, v. 41, n. 12, p. 9387–9423, 22 dez. 2015.

WANG, C.; GU, X.-K.; YAN, H.; LIN, Y.; LI, J.; LIU, D.; LI, W.-X.; LU, J. Water-Mediated Mars–Van Krevelen Mechanism for CO Oxidation on Ceria-Supported Single-Atom Pt 1 Catalyst. *ACS Catalysis*, v. 7, n. 1, p. 887–891, 6 jan. 2017.

WANG, W.; HOWE, J. Y.; LI, Y.; QIU, X.; JOY, D. C.; PARANTHAMAN, M. P.; DE, M. J. D.; GU, B. A surfactant and template-free route for synthesizing ceria nanocrystals with tunable

morphologies. *Journal of Materials Chemistry*, v. 20, p. 7776–7781, 2010.

WATANABE, Y.; WU, X.; HIRATA, H.; ISOMURA, N. Size-dependent catalytic activity and geometries of size-selected Pt clusters on TiO₂(110) surfaces. *Catalysis Science & Technology*, v. 1, n. 8, p. 1490, 2011.

WU, Z.; LI, M.; OVERBURY, S. H. On the structure dependence of CO oxidation over CeO₂ nanocrystals with well-defined surface planes. *Journal of Catalysis*, v. 285, n. 1, p. 61–73, jan. 2012.

YANG, Z.; YANG, Y.; LIANG, H.; LIU, L. Hydrothermal synthesis of monodisperse CeO₂ nanocubes. *Materials Letters*, v. 63, n. 21, p. 1774–1777, ago. 2009.

YEE, A.; MORRISON, S. J.; IDRIS, H. A Study of the Reactions of Ethanol on CeO₂ and Pd/CeO₂ by Steady State Reactions, Temperature Programmed Desorption, and In Situ FT-IR. *Journal of Catalysis*, v. 186, n. 2, p. 279–295, set. 1999.

ZAERA, F. Shape-Controlled Nanostructures in Heterogeneous Catalysis. *ChemSusChem Reviews*, v. 6, n. 10, p. 1–25, 2013.

ZHANG, C.; MICHAELIDES, A.; KING, D. A.; JENKINS, S. J. Oxygen vacancy clusters on ceria: Decisive role of cerium f electrons. *Physical Review B*, v. 79, n. 7, p. 075433, 20 fev. 2009.

ZHANG, W.; WANG, H.; JIANG, J.; SUI, Z.; ZHU, Y.; CHEN, D.; ZHOU, X. Size Dependence of Pt Catalysts for Propane Dehydrogenation: from Atomically Dispersed to Nanoparticles. *ACS Catalysis*, v. 10, n. 21, p. 12932–12942, 6 nov. 2020.

ZHU, H.; QIN, Z.; SHAN, W.; SHEN, W.; WANG, J. Pd/CeO₂-TiO₂ catalyst for CO oxidation at low temperature: a TPR study with H₂ and CO as reducing agents. *Journal of Catalysis*, v. 225, p. 267–277, 2004.

ZONETTI, P. C.; LETICHEVSKY, S.; GASPARI, A. B.; SOUSA-AGUIAR, E. F.; APPEL, L. G. The Ni_xCe_{0.75}Zr_{0.25-x}O₂ solid solution and the RWGS. *Applied Catalysis A: General*, v. 475, p. 48–54, jan. 2014.

ZONETTI, P. C.; BRIDI, V. L.; GONZALEZ, G. G.; MOREIRA, C. R.; ALVES, O. C.; DE AVILLEZ, R. R.; APPEL, L. G. Isobutene from Ethanol: Describing the Synergy between In₂O₃ and m-ZrO₂. *ChemCatChem*, v. 11, n. 16, p. 4011–4020, 21 ago. 2019.

APÊNDICE – Dados Complementares

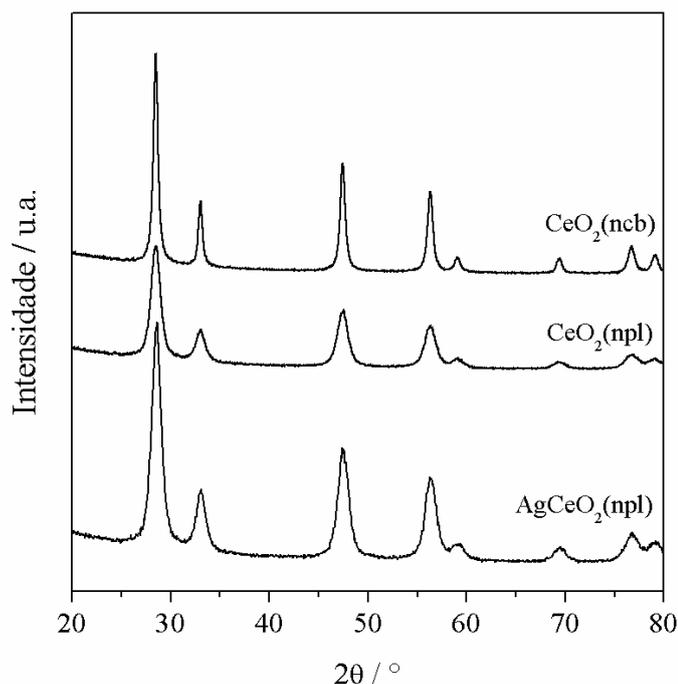
Tabela 11 – Massas utilizadas nos catalisadores impregnados.

	Ag	Pt	Pd
0,005%	$m_{\text{precursor}} = 10,9 \text{ mg}$ $V_{\text{H}_2\text{O}(\text{mãe})} = 40 \text{ mL}$ $V_{\text{imp}} = 2,3 \text{ mL}$	$V_{\text{precursor}} = 0,5 \text{ mL}$ $V_{\text{H}_2\text{O}(\text{mãe})} = 145 \text{ mL}$ $V_{\text{imp}} = 2,7 \text{ mL}$	x
0,01%	$m_{\text{precursor}} = 11 \text{ mg}$ $V_{\text{H}_2\text{O}(\text{mãe})} = 20 \text{ mL}$ $V_{\text{imp}} = 2,3 \text{ mL}$	$V_{\text{precursor}} = 0,5 \text{ mL}$ $V_{\text{H}_2\text{O}(\text{mãe})} = 72,4 \text{ mL}$ $V_{\text{imp}} = 2,9 \text{ mL}$	$V_{(\text{mãePd}0,02)} = 1,1 \text{ mL}$ $V_{\text{imp}} = 2 \text{ mL}$
0,02%	$m_{\text{precursor}} = 13,7 \text{ mg}$ $V_{\text{H}_2\text{O}(\text{mãe})} = 15 \text{ mL}$ $V_{\text{imp}} = 2,9 \text{ mL}$	$V_{\text{precursor}} = 0,5 \text{ mL}$ $V_{\text{H}_2\text{O}(\text{mãe})} = 36,2 \text{ mL}$ $V_{\text{imp}} = 2,9 \text{ mL}$	$m_{\text{precursor}} = 10,7 \text{ mg}$ $V_{\text{H}_2\text{O}(\text{mãe})} = 5,8 \text{ mL}$ $V_{\text{imp}} = 2,2 \text{ mL}$
0,2%	x	$V_{\text{precursor}} = 0,4 \text{ mL}$ $V_{\text{imp}} = 2,1 \text{ mL}$	x

Legenda: $m_{\text{precursor}}$ = massa do precursor utilizada para preparar a solução mãe; $V_{\text{precursor}}$ = volume do precursor utilizado para preparar a solução mãe; $V_{\text{H}_2\text{O}(\text{mãe})}$ = volume da solução mãe preparada; V_{imp} = volume utilizado na impregnação.

Fonte: O autor, 2020.

Figura 43 – Difração de Raios-x dos nanocatalisadores.



Fonte: O autor, 2020.

ANEXO – Publicações

Catálise: Academia & Indústria



19º Congresso Brasileiro de Catálise e
IX Congresso Mercosul de Catálise
17 a 21 de setembro de 2017 | Ouro Preto, Minas Gerais




Comportamento de catalisadores nanoestruturados de Ag e CeO₂ na síntese da acetona a partir do etanol - O efeito do precursor de Ce

Adriana F.F. de Lima¹, Priscila da C. Zonetti², Carla R. Moreira², Fatima M. Z. Zotin¹, Lucia G. Appel^{2*}

¹Departamento de Operações e Projetos Industriais, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rua São Francisco Xavier, 524, CEP: 20550-900 - Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
²Instituto Nacional de Tecnologia / MCTIC, Divisão de Catálise e Processos Químicos, Av. Venezuela 82, sala 518, 20081-312, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
*lucia.appel@int.gov.br



VII EEBQV
VII ENCONTRO DA ESCOLA BRASILEIRA DE QUÍMICA VERDE

Novos processos para a indústria de renováveis • 9 e 10 de outubro de 2017 - Brasil - Rio de Janeiro - RJ

Comportamento de catalisadores nanoestruturados de Ag e CeO₂ na síntese da acetona a partir do etanol – O efeito do precursor de Ce

Adriana F.F. de Lima¹, Priscila da C. Zonetti², Carla R. Moreira², Fatima M. Z. Zotin¹, Lucia G. Appel^{2*}

¹Departamento de Operações e Projetos Industriais, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rua São Francisco Xavier, 524, CEP: 20550-900 - Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
²Instituto Nacional de Tecnologia / MCTIC, Divisão de Catálise e Processos Químicos, Av. Venezuela 82, sala 518, 20081-312, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
*lucia.appel@int.gov.br



SBCAT
REGIONAL RJ, MG E ES
3º ENCONTRO DE CATÁLISE - 2018



SBCAT
SOCIEDADE BRASILEIRA DE CATÁLISE

31 Agosto de 2018 – Rio de Janeiro – RJ - Brasil

Catalisadores nanoestruturados e seus usos nas reações de transformação do etanol

Adriana F. F. de L. Araujo¹, Carla R. Moreira², Odivaldo C. Alves³, Fatima M. Z. Zotin¹, Lucia G. Appel²

¹Departamento de Operações e Projetos Industriais, Universidade do Estado do Rio de Janeiro
²Instituto Nacional de Tecnologia / MCTIC, Divisão de Catálise e Processos Químicos
³Instituto de Química, Centro de Estudos Gerais, Universidade Federal Fluminense
* Email: adriana.araujo@int.gov.br



**CONGRESSO BRASILEIRO
DE CATALISE**

SÃO PAULO

01 a 05 de Setembro de 2019



SBCAT
SOCIEDADE BRASILEIRA DE CATALISE

O papel das vacâncias de oxigênio na síntese de DMC empregando CeO₂ nanoestruturado

Adriana F. F. de Lima^{1,2}, Aryane A. Marciniak³, Carla R. Moreira², Odivaldo C. Alves⁴, Fátima M. Z. Zotin¹, Lucia G. Appel², Claudio J. A. Mota^{3*}.

¹Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brasil; ²Instituto Nacional de Tecnologia, Rio de Janeiro, RJ, Brasil; ³Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Rio de Janeiro, Brasil; ⁴Universidade Federal Fluminense, Instituto de Química, Niterói, Brasil.
*cmota@iq.uff.br

The many roles that oxygen vacancies-cus pairs can play in the chemicals and fuels generation from CO₂ and ethanol

Priscila C. Zonetti¹, Luciano H. Chagas¹, Oliver E. Everett², Aryane A. Marciniak³,
Adriana F. F. de Lima¹, Bruna Bronsato², Leydi del R. Silva-Calpa^{2,4}, Claudio J.A. Mota³,
Roberto R. de Avillez², Odivaldo C. Alves⁴ and Lucia G. Appel^{1*}

¹Instituto Nacional de Tecnologia, DICAP, Rio de Janeiro, RJ, 21081-312 (Brazil)

²Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, 22451-900 (Brazil)

⁴Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, 21941-909 (Brazil)

³Universidade Federal Fluminense, Instituto de Química, Niterói, RJ, 24020-141 (Brazil)

*lucia.appel@int.gov.br

Applied Catalysis A, General 611 (2021) 117949



Contents lists available at ScienceDirect

Applied Catalysis A, General

journal homepage: www.elsevier.com/locate/apcata



Acetone synthesis from ethanol and the Mars and Van Krevelen mechanism using CeO₂ and AgCeO₂ nanostructured catalysts

Adriana F.F. de Lima^{a,b}, Carla R. Moreira^c, Odivaldo C. Alves^d, Roberto R. de Avillez^e, Fatima M.Z. Zotin^b, Lucia G. Appel^{a,*}

^a Divisão de Catalise e Processos Químicos, Instituto Nacional de Tecnologia, Av Venezuela 82, sala 518, Saída, Rio de Janeiro, RJ, 20081-312, Brazil

^b Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Av. São Francisco Xavier, 524, Pavilhão Haroldo Lisboa da Cunha, Maracanã, Rio de Janeiro, RJ, 20550-900, Brazil

^c Centro de Caracterização em Nanotecnologia para Materiais e Catalise, Instituto Nacional de Tecnologia, Av Venezuela 82, anexo 3, Saída, Rio de Janeiro, RJ, 20081-312, Brazil

^d Instituto de Química, Universidade Federal Fluminense, Outeiro de São João Batista s/n, Campus do Valonguinho, Centro, Niterói, RJ, 24020-007, Brazil

^e Departamento de Engenharia Química e de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, PUC-Rio, Rua Marquês de São Vicente, 225, Gávea, Rio de Janeiro, RJ, 22451-900, Brazil

