

INTERAÇÕES HIPERFINAS EM CATALISADORES METÁLICOS

Henrique Saitovitch* e Paulo R. J. Silva

Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, Ministério de Ciência e Tecnologia, Rua Dr. Xavier Sigaud, 150, 22290-180 Rio de Janeiro-RJ

Fabio B. Passos

Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal Fluminense, Rua Passo da Pátria, 156, 24210-230 Niterói-RJ

Recebido em 17/2/04; aceito em 9/9/04; publicado na web em 17/2/05

HYPERFINE INTERACTIONS IN METALLIC CATALYSTS. Heterogeneous catalysts are of fundamental importance in several modern chemical processes. The characterization of catalysts is an issue of very present interest as it can provide a better understanding of the fundamental aspects of the catalytic phenomena, thus helping in the development of more efficient catalysts. In order to extend and improve the characterization of catalysts, new and less conventional methods are being applied, such as nuclear spectroscopies. In this paper we focus on the application of angular correlation, which can be used to resolve different local environments of probe atoms in solids and can be applied, as shown here, in the characterization of heterogeneous catalysts. A brief theoretical introduction is given and experimental results related to catalytic systems of alumina and niobia-supported Pt-In and Pd-In catalysts are presented.

Keywords: angular correlation; hyperfine interactions; supported metallic catalysts.

INTRODUÇÃO

Processos catalíticos, empregados em larga escala na produção industrial, estão na base da fabricação de um extenso conjunto de materiais de fundamental importância para a vida moderna: produtos químicos básicos, produtos petroquímicos, combustíveis derivados de petróleo, fármacos etc; os quais, sem a presença dos catalisadores, teriam uma fabricação bem mais dificultada ou mesmo impossibilitada. Mobilizando grande volume de recursos econômico-financeiros, estima-se que a fabricação de cerca de 90% de todos os produtos ofertados atualmente utilize um catalisador durante algum estágio da produção. Porque os catalisadores desempenham papel tão fundamental em uma produção industrial que possa atender a demanda sempre crescente por produtos químicos, há uma procura constante por novos catalisadores, assim como um empenho permanente no aperfeiçoamento daqueles já existentes. Também existe, atualmente, uma preocupação por processos que minimizem os impactos ambientais, em compatibilidade com um desenvolvimento sustentável. Atualmente os catalisadores são produtos de alta tecnologia, cujo estudo e desenvolvimento dependem de conhecimentos multidisciplinares nas áreas da física, química e físico-química, além de sofisticado instrumental de caracterização para atender à complexidade dos sistemas analisados. Busca-se determinar relações estrutura-atividade de forma a se obter um maior conhecimento sobre a natureza do processo catalítico.

Por exemplo, e aí levando mais em conta um processo de catálise heterogênea a partir de um catalisador metálico suportado, o suporte, dada sua natureza porosa, apresenta uma grande superfície em que o metal ativo se dispersa. É bem conhecido que a morfologia da superfície do suporte tem grande influência na dispersão da fase ativa e este grau de dispersão influencia a atividade e seletividade dos catalisadores. Além disso, freqüentemente são adicionados promotores aos catalisadores metálicos que modificam sua atividade, seletividade e/ou estabilidade. Desta forma, procura-se conhecer mais

pormenorizadamente a natureza e a intensidade das interações entre metal ativo/promotor e metal ativo/suporte. As tentativas para entender estas questões no caso dos catalisadores bimetálicos esbarram, ao lado dos avanços já realizados, em uma série de limitações: devido às pequenas dimensões das partículas metálicas, os picos de difração que aparecem quando do uso da espectroscopia de difração de raios-X costumam ser muito largos e de fraca intensidade; também, quando se busca a caracterização por espectroscopia de elétrons, p. ex. espectroscopia Auger, bastante efetiva em estudos de superfície, a natureza isolante dos suportes causa sérios problemas de balanços de cargas. Diante desta realidade, outros métodos de análise são de grande interesse.

Neste contexto, métodos avaliados como não-convencionais nesta área – p. ex., espectroscopias nucleares – poderiam trazer informações sobre as características das coordenações e distorções locais das vizinhanças em torno de sítios da rede cristalina, assim como as concentrações e possíveis modificações relacionadas com as condições que envolvem estes sítios. As vantagens são atraentes: a não necessidade dos sistemas em estudo permanecerem em condições de ultra-alto-vácuo, possibilidade da realização de estudos *in situ*, adequação para estudos de micro-partículas, acesso a informações sobre os estados magnéticos, químicos e estruturais de átomos localizados na superfície e/ou no interior da rede cristalina. Métodos desta natureza vêm sendo utilizados em escala crescente: em 1976 foi publicado¹ o que talvez tenha sido o primeiro trabalho de revisão sobre a aplicação de técnicas espectroscópicas nucleares ocorridas até aquela data – no caso a espectroscopia Mössbauer (EM) com os isótopos-sonda ⁵⁷Fe/⁵⁷Co e ¹²¹Sn/¹²¹Sb – em estudos de sistemas catalíticos, com extensão aos processos de catálise propriamente ditos. Neste longo artigo, vários aspectos vantajosos da EM foram ressaltados, em comparação com outras técnicas mais convencionais utilizadas na pesquisa sobre a atuação de sistemas catalíticos, e uma extensa lista de referências foi apresentada. Alguns anos após esta primeira incursão uma segunda espectroscopia nuclear, no caso a correlação angular (CA), baseada experimentalmente no registro de coincidências entre radiações- γ nucleares emitidas por isótopos-sonda ade-

*e-mail: henrique@cbpf.br

quados, começou a ser utilizada na investigação de catalisadores Mo/Al₂O₃^{2,3} a partir do emprego do isótopo-sonda ⁹⁹Mo/⁹⁹Tc. Seguiram-se contribuições da Universidad Nacional de La Plata^{4,5} e da colaboração Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas/Universidade Federal Fluminense⁶⁻⁸ em estudos de catalisadores à base de Pt e Pd modificados por In, com os catalisadores suportados em óxidos; em ambos os casos utilizando outro isótopo-sonda, qual seja, ¹¹¹In/¹¹¹Cd.

O reconhecimento da contribuição das diversas espectroscopias, aí incluídas as de natureza nuclear, para o estudo do(s) processo(s) nos catalisadores mereceu recentemente uma denominação específica, *OPERANDO*, que configura este tipo de enfoque⁹.

Neste trabalho, apresentamos os princípios básicos da aplicação da CA, em sua modalidade tempo-diferencial (CATD), na caracterização de catalisadores bimetalícos suportados. São apresentados os fundamentos teóricos e experimentais da técnica, seguidos de exemplos de aplicação.

CORRELAÇÃO ANGULAR

Nesta seção, com vistas à análise dos resultados experimentais apresentados neste trabalho e referentes a catalisadores metálicos suportados, é realizada uma breve revisão de alguns pontos da teoria de CA. Descrições mais detalhadas desta teoria podem ser encontradas em livros^{10,11} e artigos de revisão (vide próxima seção).

A distribuição da intensidade das radiações- γ , provenientes dos estados nucleares excitados dos núcleos pertencentes a um “ensemble” nuclear, é dependente dos ângulos que as direções das emissões têm relativamente às orientações dos “spins” nucleares. Tal comportamento fica usualmente ocultado, uma vez que em um “ensemble” nuclear todas as orientações de “spin” são igualmente prováveis; a detecção das radiações- γ , guardadas as eventuais flutuações experimentais, apresenta um padrão isotrópico de intensidade. O padrão anisotrópico da intensidade apareceria sempre que fosse possível detectar aquelas radiações- γ originárias de um “sub-ensemble” com orientação unidirecional dos “spins”. O registro experimental desta orientação é realizado a partir de uma cascata de decaimento nuclear: a detecção da primeira radiação- γ emitida, radiação- γ_1 , naquela direção que permitiu sua detecção, implica que tenha se originado de um “sub-ensemble” com uma certa orientação de “spin” (e assim, as demais radiações- γ emitidas naquela direção serão necessariamente originárias do mesmo “sub-ensemble” no que se refere ao alinhamento isodirecional dos seus “spins”).

A etapa seguinte é detectar a radiação- γ originada do estado intermediário desta cascata nuclear: por causa da exigência de conservação do *momento angular* total (composição vetorial entre os “spins” do estado nuclear excitado e da radiação- γ emitida) a intensidade de emissão desta segunda radiação- γ_2 será uma função angularmente dependente com relação à direção de emissão da primeira radiação- γ_1 . Para ter certeza de que ambas as radiações- γ se originaram no mesmo núcleo, de maneira a manter a coerência da informação experimental, um circuito eletrônico para registro de coincidências começa a operar quando da chegada do pulso eletrônico associado à radiação- γ_1 , e só emite um pulso de saída para registro se durante um intervalo de tempo ajustado previamente [sempre em uma escala do nanosegundo (ns)] chegar um segundo pulso eletrônico, desta vez associado à radiação- γ_2 . Desta maneira, com a observação das radiações- γ_1 , é selecionado um “sub-ensemble” com orientação unidirecional de “spin”; registrando as coincidências entre as radiações- $(\gamma_1-\gamma_2)$, somente aquelas radiações- γ_2 emitidas por este mesmo “sub-ensemble” contribuem para este registro. O efeito da emissão com direção preferencial é conhecido como Correlação Angular (CA).

A CA é caracterizada pelo parâmetro nuclear *Anisotropia*, aqui registrado a partir da taxa de contagem de coincidências entre as

radiações- $(\gamma_1-\gamma_2)$ como função do ângulo medido entre as direções da emissão sequencial destas duas radiações.

Quando o estado excitado intermediário da cascata nuclear (cuja desexcitação dá origem à radiação- γ_2) tem um tempo de vida bem mais longo que o tempo de resolução do sistema instrumental em uso, a *taxa de coincidências* registrada apresenta uma função exponencial decrescente ao longo do tempo de vida deste estado. Este é o caso do isótopo-sonda ¹¹¹In/¹¹¹Cd usado em nossos experimentos: o ¹¹¹In é introduzido no material que, por reação nuclear de captura eletrônica passa a ¹¹¹Cd, com o qual se realizam os experimentos; ou seja, as medidas são relativas ao ¹¹¹Cd (Figura 1). Esta modalidade da CA é conhecida como correlação angular tempo-diferencial (CATD) (sua expressão, com base na Equação 1, vem comentada na próxima seção).

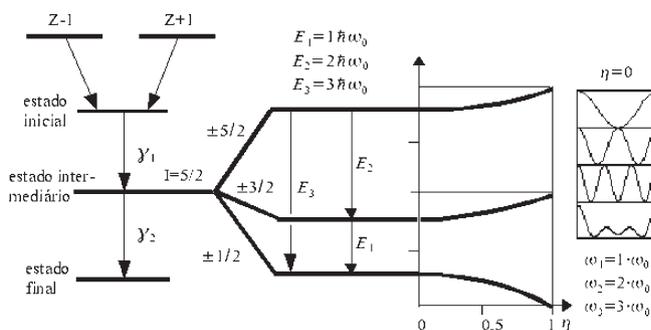


Figura 1. Esquema de decaimento γ - γ nuclear. Na ampliação, estado intermediário $I=5/2$ “desdobrado” por interação quadrupolar

INTERAÇÕES HIPERFINAS

Quando os campos de natureza eletromagnética existentes no interior de uma rede cristalina interagem com os *momentos nucleares elétrico e magnético* de um isótopo-sonda introduzido no material, dão origem às assim chamadas Interações Hiperfinas (IH), que podem ser medidas por diferentes espectroscopias, aqui incluída a CATD. Do ponto de vista da CATD, dependendo das grandezas envolvidas, a IH pode ser de natureza elétrica (interação tensorial gradiente de campo elétrico/momento de quadrupolo elétrico nuclear) e/ou magnética (interação vetorial campo magnético hiperfino/momento de dipolo magnético nuclear). Os campos internos pertinentes à IH são aqueles originários das cargas e “spins” de átomos da vizinhança próxima ao isótopo-sonda; daí o desempenho da IH na caracterização das vizinhanças atômicas em torno do isótopo-sonda. A influência de átomos mais distantes contribui para acentuar eventuais inhomogeneidades da IH.

Do ponto de vista do isótopo-sonda, as IH representam uma reorientação do “spin” nuclear durante a existência do seu estado quântico intermediário. Esta reorientação pode ser vislumbrada como uma precessão deste “spin”, o que faz com que a probabilidade de emissão da radiação- γ_2 em uma determinada direção possa ser alterada em qualquer instante da existência daquele estado. Este efeito sutil “perturba” a CATD original, dando origem ao que é conhecido como correlação angular tempo-diferencial perturbada (CATDP), mais pertinente à caracterização de materiais e modalidade referencial daqui em diante. A CATDP pode ser entendida como a CATD original acrescida do seu parâmetro característico, conhecido como *fator de perturbação* $G_{22}(t)$, que modifica a distribuição $W(\theta, t)$ conforme a Equação:

$$W(\theta, t) = \exp\left(-\frac{t}{\tau_N}\right) \cdot \left[1 + A_{22}G_{22}(t) \cdot P_2(\cos\theta)\right] \quad (1)$$

A_{22} : anisotropia da cascata nuclear- $(\gamma_1-\gamma_2)$ do isótopo-sonda; $P_2(\cos \theta)$: polinômios de Legendre; $G_{22}(t)$: fator de perturbação (com expressão bastante complexa, incluindo os valores dos sub-níveis magnéticos associados ao “spin” do estado intermediário da cascata nuclear e das energias envolvidas nas transições entre estes sub-níveis) e τ_N : tempo de vida do estado intermediário da cascata nuclear- $(\gamma_1-\gamma_2)$.

Experimentalmente $W(\theta, t)$ é representada pela taxa de contagem de coincidências $\gamma_1-\gamma_2$ distribuída ao longo do tempo de vida do estado intermediário da cascata de decaimento nuclear e pelo ângulo- θ entre os dois detectores. Uma análise mecânico-quântica da IH quadrupolar elétrica (com GCE axialmente simétrico) conduz aos auto-valores de energia de interação:

$$E_m = V_{zz} eQ \frac{3m^2 - I(I+1)}{4I(2I-1)}, \quad m = -I, -I+1, \dots, I-1, I \quad (2)$$

V_{zz} : componente de maior intensidade do GCE; eQ : momento de quadrupolo elétrico nuclear; I : “spin” do estado intermediário da cascata de decaimento nuclear e m : sub-estados quânticos referentes a I .

Por exemplo, em se tratando de isótopo-sonda com “spin” do estado intermediário $I=5/2$ (como ocorre no $^{111}\text{In}/^{111}\text{Cd}$), as IH o “desdobram” nos sub-estados (m, m') com as diferenças em energias (Figura 1):

$$\Delta E_{m,m'} = E_m - E_{m'} = 3V_{zz} eQ(m^2 - m'^2)/40 \begin{cases} \Delta E_{\pm 3/2, \pm 1/2} = 6V_{zz} eQ/40 \equiv \hbar\omega_0 \\ \Delta E_{\pm 5/2, \pm 3/2} = 12V_{zz} eQ/40 \equiv \hbar.2\omega_0 \\ \Delta E_{\pm 5/2, \pm 1/2} = 18V_{zz} eQ/40 \equiv \hbar.3\omega_0 \end{cases} \quad (3)$$

A atuação do GCE é completamente caracterizada por dois parâmetros: V_{zz} , calculado a partir das frequências de interação quadrupolar nuclear medidas experimentalmente (Eq. 3), e pelo coeficiente de assimetria $\eta = (V_{xx} - V_{yy})/V_{zz}$, com uma variação $0 \leq \eta \leq 1$ [$\eta = 0$ representa uma simetria axial; quando $\eta \neq 0$, as $\Delta E_{m,m'}$ passam a ser múltiplos fracionários da ΔE unitária (Figura 1)]. Para o caso mais simples envolvendo interações estáticas de quadrupolo elétrico nuclear, em amostras policristalinas sem textura ou alguma outra orientação interna, o $G_{22}(t)$ pode ser escrito como uma superposição de componentes oscilatórias:

$$G_{22}(t) = \sigma_{20}(\eta, \omega_Q) + \sum \sigma_{2n}(\eta, \omega_Q) \cdot e^{-F(\delta, \omega_n, t)} \cdot e^{\frac{1}{2} \tau_R^2 \omega_n^2} \cdot \cos(\omega_n t) \quad (4)$$

$\omega_n = f_n(\eta, \omega_Q)$: frequências da transição entre os sub-níveis magnéticos de “spin” do estado nuclear intermediário do isótopo-sonda; $\omega_n = n\omega_0 = n.6\omega_Q$; δ : largura relativa da distribuição de frequências ω_n (normalizada geralmente a 1,0); τ_R : tempo de resolução do sistema instrumental de medidas (diferença no registro temporal de dois eventos que deveriam ser, idealmente, “simultâneos”) e σ_{2n} : coeficientes de expansão. $F(\delta, \omega_n, t)$, conforme a o grau mais estático ou dinâmico da IH representa uma distribuição lorentziana ou gaussiana.

Para perturbações dinâmicas, ocorrem flutuações do GCE. Em uma escala de tempo comparável ao tempo de vida do nível intermediário do isótopo-sonda e da resolução temporal do sistema instrumental, o fator de perturbação pode ser expresso como:

$$G_{22}(t) = \exp(-\lambda_2 \cdot t) \quad (5)$$

Referências sobre experimentos CATDP para medidas de IH podem ser encontradas em aplicações em magnetismo¹², química e matéria condensada em geral^{13,14} (com ênfase na ref. 14 no que se refere a este trabalho).

PARTE EXPERIMENTAL

Sistema instrumental

A Figura 2 apresenta o “diagrama de blocos” do sistema instrumental para realização de experimentos CATDP atualmente disponível no LCA/CBPF. Consta de um sistema lento-rápido para registro de coincidências, formado por quatro detectores de radiação- γ : cristais cintiladores BaF_2 montados em válvulas fotomultiplicadoras dispostas planarmente, com intervalos de 90° entre si. O tempo de resolução instrumental é $\tau_R \approx 1,2$ ns e um “encaminhador” eletrônico permite armazenar simultaneamente doze espectros de coincidências, oito correspondentes a ângulos de 90° entre os detectores e quatro, a ângulos de 180° entre os mesmos detectores. Os espectros são então combinados para se obter as relações da intensidade (os termos exponenciais e os parâmetros de eficiência dos detectores cancelam-se através do quociente):

$$R(t) = 2 \cdot \frac{\sqrt{8 \prod_{i=1}^8 W_i(90, t)} - \sqrt{4 \prod_{i=1}^4 W_i(180, t)}}{2 \cdot \sqrt{8 \prod_{i=1}^8 W_i(90, t)} + \sqrt{4 \prod_{i=1}^4 W_i(180, t)}} \quad (6)$$

$W_j(\theta, t)$: taxa de coincidências entre dois detectores para uma determinada configuração, ângulo e tempo de contagem. Os dois ângulos das medidas, 90° e 180° , são escolhidos para maximizar as amplitudes das oscilações em $R(t)$, uma vez que a diferença dos polinômios de Legendre entre estes dois ângulos alcança um valor máximo. O ajuste computacional do $R(t)$ é realizado por meio de um programa de mínimos quadrados não-linear baseado nos parâmetros da função $A_{22}G_{22}(t)$.

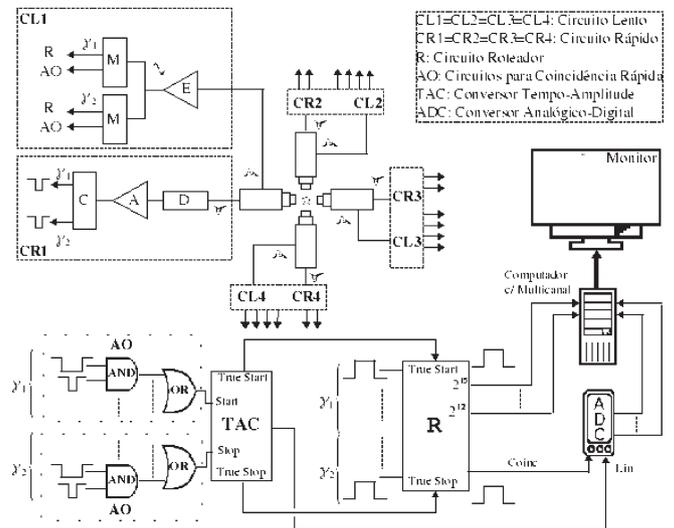


Figura 2. Diagrama em bloco do sistema instrumental - CATDP

Em resumo, em todo o experimento CATDP realiza-se a detecção de radiações- γ , seguida do registro de taxa de coincidências correspondentes às radiações- γ , para garantir que sejam do mesmo “sub-ensemble de núcleos iso-orientados”, e daí a extração de frequências de interação quadrupolar elétrica e/ou dipolar magnética, cuja análise fornecerá informações sobre a estrutura do sítio onde o isótopo-sonda estiver posicionado.

PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

Os experimentos CATDP apresentados neste trabalho foram re-

alizados com a cascata nuclear do isótopo-sonda $^{111}\text{In}/^{111}\text{Cd}$ (172-247 keV), $\tau_n = 122$ ns, objetivando investigar o papel do In como promotor em catalisadores com base em metais nobres suportados em Al_2O_3 e Nb_2O_5 . Assim, o procedimento de preparação empregado garante que o isótopo-sonda se localize nos mesmos tipos de sítios que os átomos do promotor.

Os catalisadores foram preparados por impregnação dos suportes com solução aquosa contendo os precursores da fase ativa (H_2PtCl_6 ou PdCl_4), seguido de secagem a 100°C por 16 h, e calcinação ao ar a 500°C por 2 h. O isótopo-sonda, para todas as amostras, foi adicionado a um teor de $\approx 10^{-4}$ at.% por impregnação com uma solução aquosa seguida de secagem e calcinação.

No caso das amostras contendo In, o isótopo-sonda foi adicionado na mesma solução aquosa de $\text{In}(\text{NO}_3)_3$. As amostras foram colocadas em um microrreator de vidro, acoplado ao sistema instrumental-CATDP, o que permitia tratamentos subsequentes sob fluxo de H_2 ou sob condições reacionais.

ESTRUTURA DAS SUPERFÍCIES DE CATALISADORES BIMETÁLICOS

Nesta seção serão apresentados resultados obtidos por nosso grupo^{6,8}, ao lado daqueles de outros grupos¹⁻⁵, de forma a ilustrar as potencialidades da CATDP na caracterização de propriedades de catalisadores.

Os sistemas catalíticos que vimos estudando são Pt-In/ Al_2O_3 , Pt-In/ Nb_2O_5 e Pd-In/ Nb_2O_5 . O material que serve de suporte para a fase ativa, dada a sua natureza porosa, favorece uma grande superfície em que o metal ativo, Pt ou Pd, se dispersa. A morfologia da superfície do suporte tem grande influência na dispersão dos metais ativos e este grau de dispersão influencia a atividade e seletividade dos catalisadores. Entre vários sistemas catalíticos de interesse, a presença do In como promotor conduziu à escolha daqueles sistemas, uma vez que o ^{111}In é um isótopo-sonda por excelência para medidas CATDP. Em uma primeira etapa foi investigada a influência do teor de In no Pt-In/ Al_2O_3 .

Para teores menores de Pt e In ($\approx 1\%$ - Figura 3), observa-se uma distribuição de frequências em TA e relaxações em temperaturas mais elevadas ($\approx 500^\circ\text{C}$). Apesar de não haver sido possível determinar univocamente a estrutura da superfície destes catalisadores, foi evidenciado que o promotor In está presente em diferentes estados de agregação cristalina, a partir das comparações com os resultados obtidos para Al_2O_3 pura e Pt/ Al_2O_3 . Uma fração dos átomos de In aparece fortemente ligada à superfície da Al_2O_3 na forma de um complexo superficial que não apresenta estrutura cristalina similar ao In_2O_3 mássico. Outra fração dos átomos de In aparece interagindo

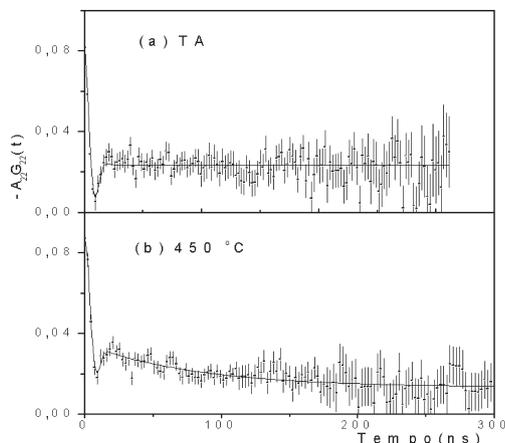


Figura 3. Espectros CATDP: 1% Pt-1% In/ Al_2O_3 fluxo $\text{C}_7\text{H}_{16}/\text{H}_2$

com a Pt, provavelmente na forma de aglomerados bimetalícos de alta dispersão e situados em posições que não apresentam simetria cúbica. Finalmente, um mecanismo adicional de promoção foi indicado pelo caráter dinâmico apresentado por uma fração de átomos de In para temperaturas $> 330^\circ\text{C}$. Estes resultados foram encontrados tanto sob fluxo de H_2 após a etapa de redução, quanto sob condições reacionais (fluxo gasoso de $n\text{-C}_7\text{H}_{16}/\text{H}_2$).

Para altos teores de In o sistema 18% In/ Al_2O_3 , após calcinação, apresentou um espectro típico de In_2O_3 mássico (Figura 4a); e, após redução com H_2 apareceram espectros representativos de In metálico (Figuras 4b,4c)⁷. Para o catalisador 18% Pt-18% In/ Al_2O_3 , após calcinação, também se obteve um espectro típico de In_2O_3 mássico (Figura 5), resultado consistente com a formação de partículas de In_2O_3 de estrutura bem definida e de menor interação com o suporte.

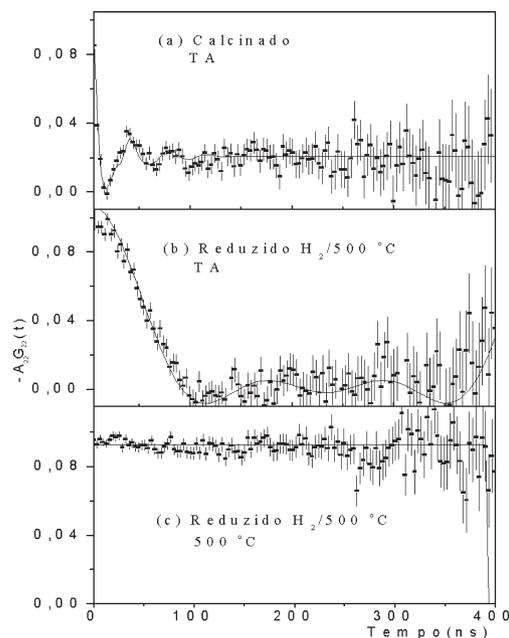


Figura 4. Espectros CATDP: 18% In/ Al_2O_3

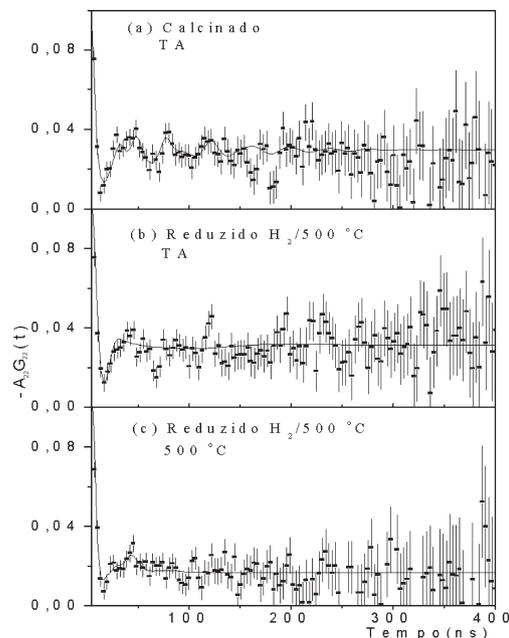


Figura 5. Espectros CATDP: 18% Pt-18% In/ Al_2O_3

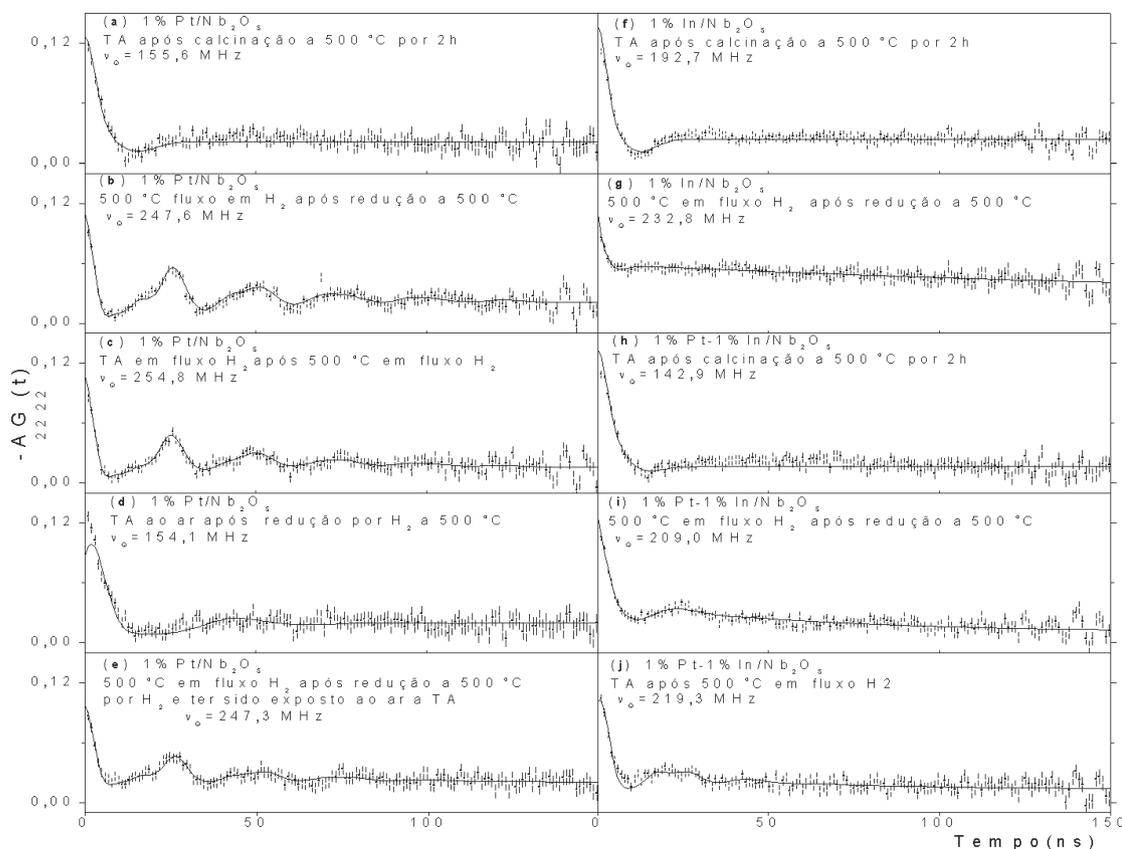


Figura 6. Espectros CATDP: 1% Pt/Nb₂O₅ (a-b-c-d-e); 1% In/Nb₂O₅: (f-g); 1% Pt-1% In/Nb₂O₅: (h-i-j)

No entanto, após redução, não se obteve aquele espectro típico associado ao In metálico, indicando a formação de uma espécie entre In e Pt, de estrutura mal definida.

Para os catalisadores suportados em Nb₂O₅⁸ (Figura 6), os resultados CATDP indicaram a presença de complexos In-O nos sistemas Pt/Nb₂O₅, In/Nb₂O₅ e Pt-In/Nb₂O₅ com baixo teor dos constituintes e após a calcinação (Figuras 6a, 6f, 6h). Nestes casos não apareceram espectros CATDP correspondentes à fase cristalina do In₂O₃ mássico. Após redução do catalisador 1% Pt/Nb₂O₅, o espectro de CATDP resultante foi típico de uma liga Pt-In com simetria trigonal¹⁵, formada pelos átomos do isótopo-sonda com a Pt; esta liga podia ser formada ou destruída por ciclos de oxidação (Figura 6d) e redução da amostra (Figuras 6b, 6c, 6e). Para o catalisador Pt-In/Nb₂O₅, após processo de redução, ficou evidenciada a presença do In em diferentes estados: uma fração de seus átomos aparece ligada à superfície da nióbia como um complexo superficial de In e O de estrutura indefinida; outra fração de átomos de In interage com a Pt, formando uma liga em sítios de simetria trigonal (Figuras 6i, 6j). Este resultado mostra que, na presença do suporte Nb₂O₅, a interação entre o metal ativo (Pt) e o promotor (In) é maior que quando se utiliza Al₂O₃ como suporte.

No caso do catalisador 2% Pd/Nb₂O₅, após redução a 500 °C (Figura 7a) observa-se, analogamente ao caso de 1% Pt/Nb₂O₅ (Figura 6b), a formação de uma liga de Pd com o In adicionado (isótopo-sonda). Entretanto, para o catalisador 2% Pd-0,5% In/Nb₂O₅, após redução a 500 °C, foram observados apenas espectros associados a perturbações dinâmicas, tanto para experimentos realizados a 500 °C (Figura 7b) quanto para experimentos realizados na TA (Figura 7c). Este resultado mostra que, no caso de Pd como fase ativa, há uma modificação contínua do GCE na vizinhança do isótopo-sonda, pro-

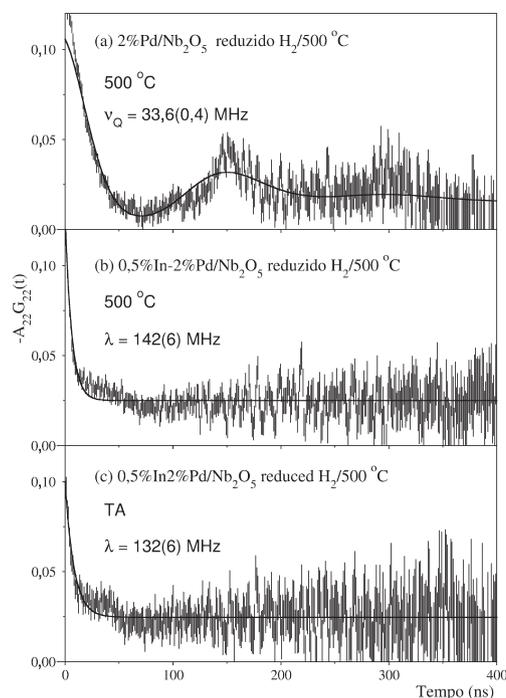


Figura 7. Espectros CATDP: In-Pd/Nb₂O₅

vavelmente causada pela maior facilidade de adsorção e mesmo absorção do H₂ pelo Pd. Este resultado, evidenciado pela CATDP, permitiu diferenciar o estado da superfície dos catalisadores ao se alterar a fase ativa de Pt para Pd.

CONCLUSÕES

No presente trabalho, foi apresentado um conjunto de resultados referentes a sistemas catalíticos e analisados a partir do seu enfoque dentro dos parâmetros da CATDP. Acreditamos que esta técnica, o que já vem ocorrendo, possa continuar apresentando um bom potencial como instrumento de pesquisa na área de catálise. Contudo, e aí incluindo outras espectroscopias (p. ex., espectroscopias Mössbauer e Ressonância Magnética Nuclear), para estender este potencial a contextos mais amplos, faz-se necessária uma colaboração mais sistemática entre pesquisadores em catálise com seus congêneres nas áreas de física e química, tanto experimental quanto teórica, aí incluída a modelagem computacional, para configurar modelos cujos parâmetros calculados possam ser comparados àqueles medidos pelas espectroscopias.

AGRADECIMENTOS

Ao engenheiro J. T. P. D. Cavalcante pela confecção das figuras do texto. Às engenheiras I. S. Lopes e M. P. Maia pela preparação de alguns dos catalisadores apresentados neste trabalho. À FAPERJ, FINEP e CNPq pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS

1. Dumesic, J. A.; Topsøe, H.; *Adv. Catal.* **1976**, *26*, 121.
2. Butz, T.; Lerf, A.; Vogdt, C.; Eid, A. M. M.; Knözinger, H.; *Hyperfine Interact.* **1983**, *15/16*, 921.
3. Requejo, F. G.; *Trabalho de Diplomação*; Universidad Nacional de La Plata, Argentina, 1988, com lista de referências aí incluídas.
4. Miró, E. E.; Gutiérrez, L.; López, J. M. R.; Requejo, F. G.; *J. Catal.* **1999**, *188*, 357.
5. López, J. M. R.; Requejo, F. G.; Gutiérrez, L. B.; Miró, E. E.; *Appl. Catal.* **2001**, *B29*, 35.
6. Passos, F. B.; Schmal, M.; Weberszpil, J.; Rodríguez, A. M.; Silva, P. R. J.; Saitovitch, H.; *Hyperfine Interact.* **1994**, *84*, 563.
7. Passos, F. B.; Silva, P. R. J.; Saitovitch, H.; *Stud. Surf. Sci. Catal.* **2000**, *130*, 3195.
8. Passos, F. B.; Lopes, I. S.; Silva, P. R. J.; Saitovitch, H.; *Catal. Today* **2003**, *78*, 411.
9. Wachs, I. E.; *Catal. Commun.* **2003**, *4*, 567.
10. Schatz, G.; Weidinger, A.; *Nuclear Condensed Matter Physics: Nuclear Methods and Applications*, ed. J. Wiley & Sons, 1992.
11. Frauenfelder, H.; Steffen, R. M.; *Alpha-Beta and Gamma Ray Spectroscopy*, ed. North Holland Publishing Company, 1974.
12. Forker, M.; Vianden, R. J.; *Magn. Reson. Rev.* **1983**, *7*, 275.
13. Catchen, G. L.; *J. Mater. Educ.* **1990**, *12*, 253.
14. Butz, T.; *Z. Naturforsch., A: Phys. Sci.* **1996**, *51a*, 396.
15. Marszalek, M.; Wodniecki, B.; Wodniecki, P.; Hryniewicz, A. Z.; *Hyperfine Interact.* **1993**, *80*, 1029.