

RESUMO PARA PÚBLICO LEIGO

O óxido de cério é um composto químico que vem sendo muito estudado devido ao seu alto potencial tecnológico para diversas aplicações, principalmente como suporte para nanopartículas metálicas, que são estruturas muito pequenas e invisíveis à olho nu. Tipicamente, as nanopartículas apresentam tamanho de alguns nanômetros (nm), onde 1 nanômetro é a bilionésima parte do metro. Ou seja, se dividirmos 1 metro em 1 bilhão de partes iguais, cada parte terá tamanho de 1 nm. Essas nanopartículas metálicas têm o desempenho aumentado quando estão na superfície de nanopartículas de um óxido, como por exemplo o óxido de cério. O óxido de cério utilizado pode ser pensado microscopicamente como uma esponja, ou seja, com poros de diferentes tamanhos e formas. Uma importante característica desse material é a facilidade em capturar e doar oxigênio. Essa característica é dependente das propriedades do óxido de cério tais como tamanho e porosidade (volume dos poros e área da superfície total). Em trabalho prévio do grupo foram produzidas nanopartículas de óxido de cério com alta capacidade de doar oxigênio para a atmosfera em temperaturas muito menores do que aquelas encontradas em nanopartículas semelhantes na literatura. Essa é uma característica muito desejada do ponto de vista da catálise pois permite o funcionamento de catalisadores em temperaturas mais baixas, conseqüentemente minimizando os gastos energéticos do processo. Outra característica importante para catalisadores com óxido de cério é a estrutura cristalina, ou seja, como os átomos estão arranjados periodicamente no material. Dependendo da geometria, as propriedades catalíticas mudam. Na reação química de redução do catalisador o óxido de cério perde oxigênio da estrutura cristalina. Essa é uma reação rotineiramente utilizada para ativar o catalisador e normalmente realizada em altas temperaturas. Porém para o caso do óxido de cério essa reação pode implicar em mudança na estrutura cristalina. Portanto o objetivo dessa dissertação de mestrado foi elucidar do ponto de vista microscópico como ocorrem as reações de oxidação e redução para as nanopartículas de óxido de cério previamente produzidas pelo grupo, obtendo assim a energia necessária para que as reações ocorram.

Os resultados mostram que quando essas nanopartículas estão pouco reduzidas (muitos átomos de oxigênio na estrutura) e são exposta à uma atmosfera de monóxido de carbono à uma temperatura de 900 °C existe uma mudança na estrutura cristalina inicial com átomos de oxigênio levemente deslocados da posição original. O interessante dessa nova estrutura cristalina ocorre quando as nanopartículas são resfriadas para a temperatura ambiente em atmosfera de hélio, um

gás nobre. A amostra é resfriada 15 °C a cada minuto, que é considerada uma taxa de resfriamento alta. Isso provoca um comportamento incomum durante o resfriamento com o aumento de tamanho dessa estrutura cristalina ao invés de diminuição de tamanho com a diminuição da temperatura. Esse comportamento anormal ocorre porque os átomos de oxigênio migram entre as duas estruturas cristalinas existentes (original e aquela formada em 900 °C).

No caso de nanopartículas de óxido de cério bastante reduzidas (poucos átomos de oxigênio), foi estudado o comportamento mediante exposição em atmosfera de monóxido de carbono entre 900 °C e 1020 °C. Os resultados mostram que o tamanho médio das nanopartículas e a estrutura cristalina desempenham um papel fundamental para elucidar como a reação de redução ocorre. As nanopartículas cujo tamanho é menor que 50 nm e apresentam uma determinada estrutura cristalina apresentaram um mecanismo de redução baseado na migração de átomos de oxigênio da posição mais interna para a superfície, onde o oxigênio reage com o monóxido de carbono formando o dióxido de carbono. Isso provoca uma mudança na estrutura cristalina, alterando o mecanismo de redução para um processo de contração do volume ainda não reduzido no interior da nanopartícula. As nanopartículas que apresentam um tamanho médio maior que 50 nm apresentam um único mecanismo de redução, que é baseado na contração de volume da nanopartícula. Os valores encontrados para as energias necessárias para ocorrência do processo de redução em amostras altamente reduzidas (baixa quantidade de oxigênio) são muito mais elevados que aqueles normalmente encontrados para amostras ricas em oxigênio. O estudo desenvolvido nesta dissertação de mestrado ajudará na projeção de futuros catalisadores que utilizam o óxido de cério.