

LQES	VIVÊNCIA LQES
	<p style="text-align: center;">CARACTERIZAÇÃO DE CATALISADORES POR UV-VIS DRS</p>
Métodos, Processos e Técnicas	<p style="text-align: center;">Oswaldo Luiz Alves</p>

1. INTRODUÇÃO

1.1. Aspectos Gerais

A região do espectro eletromagnético de comprimentos de onda (λ) abaixo de 190 nanômetros (nm) é denominada **ultra-violeta de vácuo** pelo fato de, nesta região, oxigênio atmosférico, vapor de água e outras substâncias poderem absorver a radiação. Experimentos nesta região espectral têm que ser realizados sob vácuo. A região de comprimentos de onda entre 200-400 nm é conhecida como **ultra-violeta**.

A região do **visível**, compreendida entre 400-700 nm, é responsável pela cor das substâncias e objetos. Assim, por exemplo, um pigmento azul afigura-se-nos como azul, quando a porção vermelha do espectro é absorvida, fazendo com que a luz azul seja transmitida. Tal situação ilustra o importante conceito de **cor complementar**. A Fig. 1 caracteriza este efeito.

A absorção da radiação ultra-violeta ou visível excita os elétrons da molécula, dando origem às chamadas **transições eletrônicas**. Nestas transições, os elétrons de valência são promovidos de seu estado normal (**estado fundamental**) para estados de mais alta energia (**estado excitado**). De maneira geral, o tempo no estado excitado é da ordem de 10^{-8} s, sendo que, em seguida, o excesso de energia é emitido na forma radiativa (luminescência, fosforescência) ou na forma não-radiativa (decaimento térmico). Quando falamos de espectroscopia de absorção (transmissão) UV-Vis, estamos nos referindo a este último tipo de relaxação, isto é, sem reemissão de luz.

1.2. Origem das Absorções

Os elétrons de valência podem, geralmente, ser encontrados em um dos seguintes tipos de orbitais:

- orbitais ligantes simples, σ
- orbitais ligantes π (duplas e triplas ligações)

- orbitais não-ligantes (par isolado de elétrons)

Orbitais σ ligantes tendem a ter uma energia menor que os orbitais π ligantes, os quais, por sua vez, têm energia menor que os orbitais não-ligantes. Quando a radiação eletromagnética de comprimento de onda correto é absorvida, uma transição ocorre destes orbitais para um orbital vazio, usualmente um orbital anti-ligante σ^* ou π^* (Fig. 2).

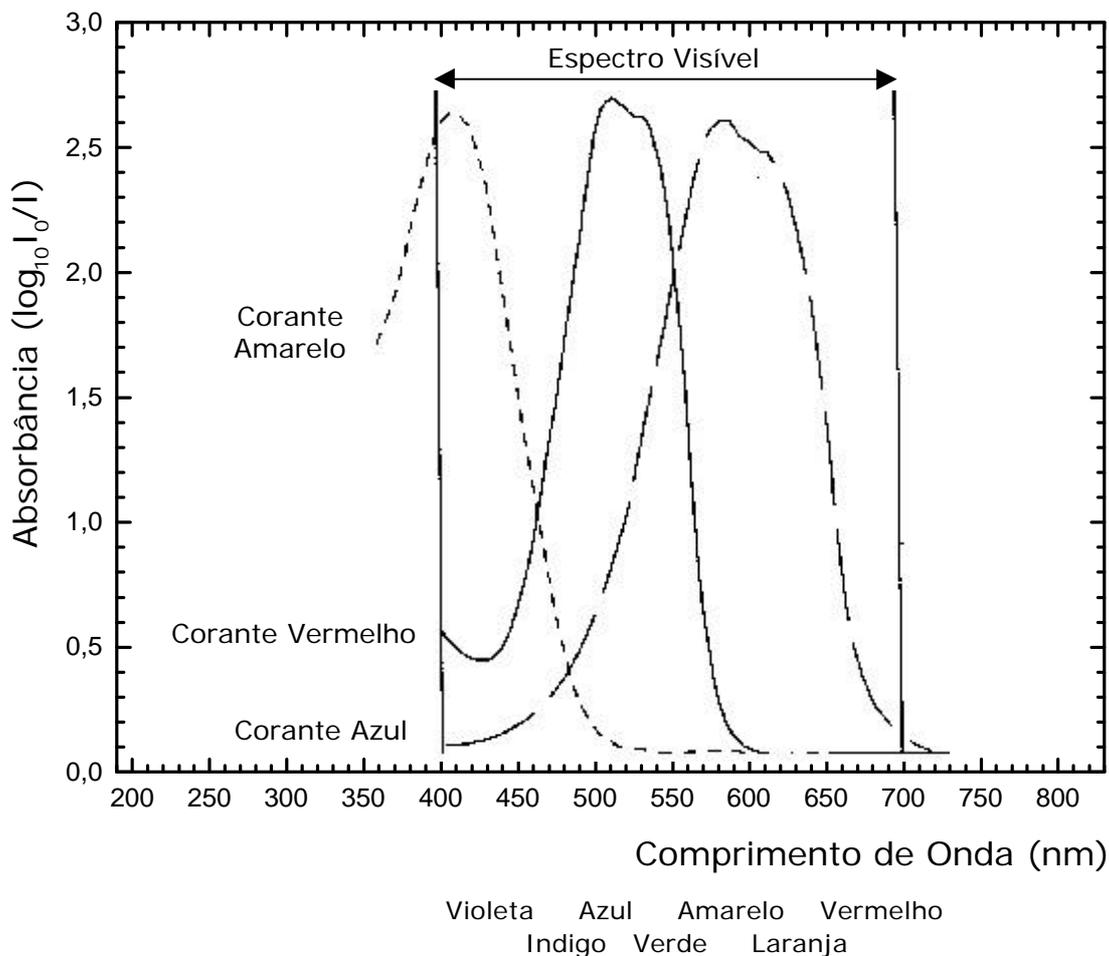


Figura 1: Absorção de luz por corantes [1].

A exata diferença de energia entre os orbitais depende do tipo de átomo presente e da natureza do sistema de ligações.

Grande parte das transições envolvendo orbitais ligantes tem altas energias, ou seja, pequenos valores de comprimento de onda, (lembrar que : $c = \nu\lambda$, onde c = velocidade da luz, ν = frequência e λ = comprimento de onda. A energia é dada por $E = h\nu$ onde, E = energia, h = constante de Planck) de modo que as únicas absorções observadas correspondem as transições $\sigma \rightarrow \sigma^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$ e $n \rightarrow \sigma^*$ e $n \rightarrow \pi^*$.

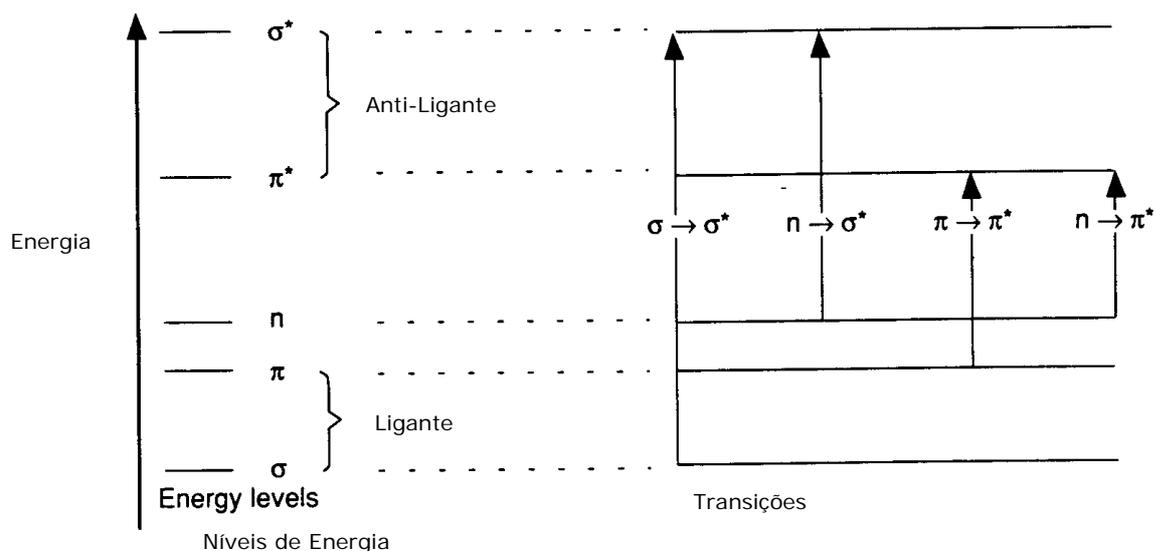


Figura 2: Transições eletrônicas em espectroscopia ultravioleta/visível [1].

Além das transições anteriormente descritas, associadas a sistemas moleculares, podemos observar na região do UV-Vis, transições relacionadas com os **metais de transição d**. Neste caso, aprofundaremos um pouco mais as considerações pois, como sabemos, muitos compostos contendo tais metais são ou participam da composição de importantes catalisadores. Dessa forma, o conhecimento dos estados de oxidação e das geometrias de coordenação podem ser cruciais para a compreensão da ação catalítica.

2. SISTEMAS COM METAIS DE TRANSIÇÃO d

Não objetivamos fazer aqui um tratamento completo dos orbitais dos metais do grupo d., uma vez que vários livros-texto tratam, em diferentes níveis, do assunto [2-4]. Entretanto, julgamos importante considerarmos alguns aspectos úteis para a compreensão das suas transições e que, conseqüentemente, nos auxiliarão na obtenção de informações de seus espectros.

Se tivermos um metal de transição **d** que começa a ser rodeado por seis cargas negativas ou seis grupos dipolares (**ligantes**) estes podem ocupar os vértices de um octaedro imaginário. Uma escolha adequada de eixos permite a descrição de cinco orbitais degenerados para o íon livre : d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} , d_z^2 e $d_{x^2-y^2}$. Com a aproximação dos **ligantes** ocorre a quebra de degenerescência, dando-se o desdobramento de dois tipos de conjuntos de orbitais: o primeiro, triplamente degenerado, constituído pelos orbitais d_{xy} , d_{xz} , e d_{yz} (**t_{2g}**) e, o segundo, duplamente degenerado, formado pelos orbitais d_z^2 e $d_{x^2-y^2}$ (**e_g**).

Dado o fato dos orbitais **t_{2g}** possuírem energia mais baixa que os orbitais **e_g** , eles têm preferência quando do preenchimento dos orbitais com os **n** elétrons d. A questão do

emparelhamento depende da natureza e da magnitude da interação do ligante com o metal. Na Fig. 3 é mostrado o esquema de desdobramento dos orbitais d para um campo octaédrico.

Para o caso de uma situação, na qual quatro cargas negativas ou quatro grupos dipolares aproximam-se de um íon de metal de transição, ocupando os vértices de um tetraedro imaginário, ocorre o mesmo tipo de desdobramento descrito para a geometria octaédrica. Todavia, neste caso, a energia do conjunto duplamente degenerado d_z^2 e $d_{x^2-y^2}$ (e_g) possui menor energia que o conjunto triplamente degenerado d_{xy} , d_{xz} , e d_{yz} (t_{2g}), de acordo com o diagrama mostrado na Fig 4.

Tanto para situações de geometria octaédrica quanto para aquelas de geometria tetraédrica podem ser definidas, respectivamente, as grandezas Δ_o e Δ_T (alguns autores denominam este valor de $10Dq$ ou parâmetro de campo cristalino), que correspondem, numa aproximação bastante simples, à energia necessária para fazer a transição eletrônica entre estes diferentes conjuntos de orbitais. Em termos relativos, temos que $\Delta_T = 4/9\Delta_o$. É importante mencionarmos que, dependendo da geometria dos ligantes ao redor do íon metálico, diferentes formas de desdobramento dos orbitais podem ocorrer. Sem qualquer dúvida, as situações aqui descritas: geometria octaédrica e geometria tetraédrica constituem-se nos casos mais simples.

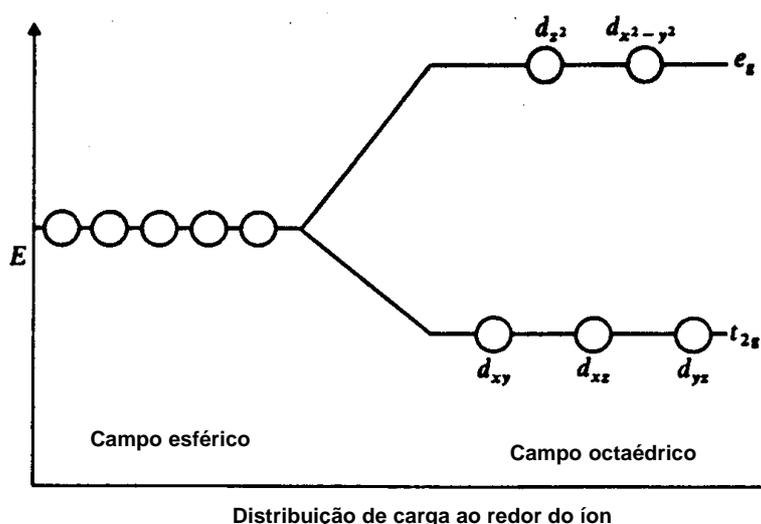


Figura 3: Desdobramento de energia do orbital d em um campo octaédrico.

2.1. Diagramas de Níveis de Energia e Espectros em Sistemas d^n

Foi visto anteriormente o efeito que ocorre nos orbitais d , pela ação de um arranjo octaédrico, ou seja: desdobramento de três orbitais inferiores (t_{2g}) e dois superiores (e_g), separados por uma energia Δ_o . Se construirmos um diagrama de níveis de energia é possível representarmos a energia dos orbitais, em função do campo aplicado. (Neste contexto, por

campo, entende-se o campo ligante, ou seja, a magnitude da interação metal-ligante.) Na Fig. 5, temos uma representação desta situação para o caso de um sistema d^1 .

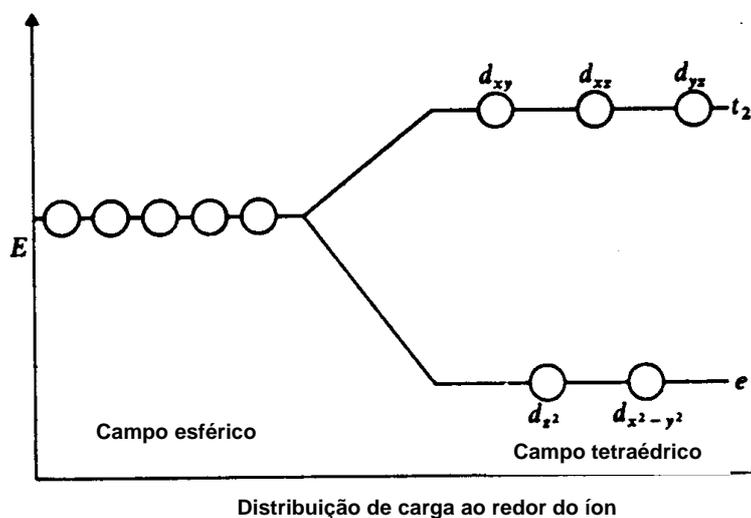


Figura 4: Desdobramento de energia do orbital d em um campo tetraédrico.

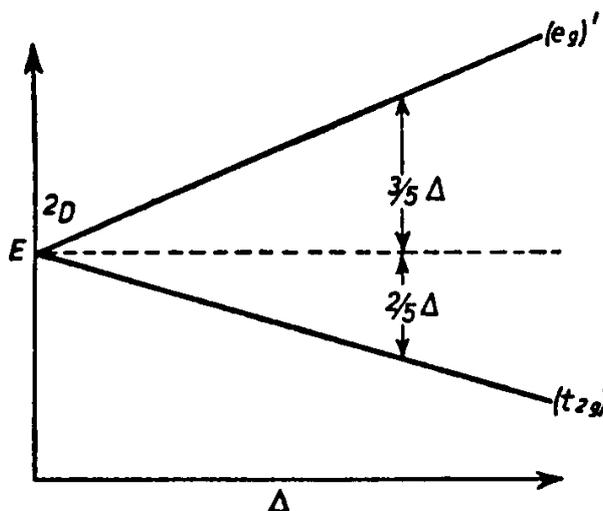


Figura 5: Diagrama de níveis de energia para um íon d^1 .

O diagrama de níveis de energia, para a configuração d^9 , é igual àquele para configuração d^1 , porém invertido, isto é: o nível inferior em energia está associado à configuração $(t_{2g})^6 (e_g)^3$, enquanto que o superior, à configuração $(t_{2g})^5 (e_g)^4$. Tal situação revela que, no primeiro estado, existe um vazio no orbital e_g e, no último, o vazio encontra-se no orbital t_{2g} . O símbolo 2D , à esquerda, ($\Delta = 0$), indica os estados fundamentais para a configuração d^1 , que é igual a d^9 , na ausência do campo.

Considerando o esquema da Fig. 5, para a situação de um elétron, a única transição esperada seria $t_{2g} \rightarrow e_g$.

Para sistemas contendo mais que um elétron, não poderíamos esperar um quadro tão simples. O diagrama de níveis de energia, mostrado na Fig. 5, certamente seria mais complicado. Em geral, existem diversos possíveis estados eletrônicos que correspondem à distribuições particulares de dois ou mais elétrons nos orbitais d. Tais estados são originados em decorrência das interações dos elétrons entre si. Os estados têm diferentes energias, fato que acarreta, em alguns casos, espectros relativamente complicados. Em outras palavras: para cada configuração d^n ($n > 1$), podem ser geradas várias configurações (t_{2g})(e_g), que dão origem a diferentes estados, estados estes que se desdobram em função do campo aplicado (campos fortes e fracos), com suas multiplicidades. Estados que podem ser deduzidos pela aplicação das regras de obtenção de micro-estados (**term symbols**), como mostrado na referência 5. Os diagramas de níveis de energia assim gerados recebem o nome de **Diagramas de Tanabe-Sugano** (Fig. 6). Tais diagramas podem ser consultados nas referências 2 e 5. Nestes diagramas pode ser obtido, para todas as configurações d^n , o estado fundamental e, considerando uma das regras de seleção básicas da espectroscopia, ou seja, que *uma transição envolvendo mudança de multiplicidade é proibida*, podemos determinar os estados excitados para as transições permitidas.

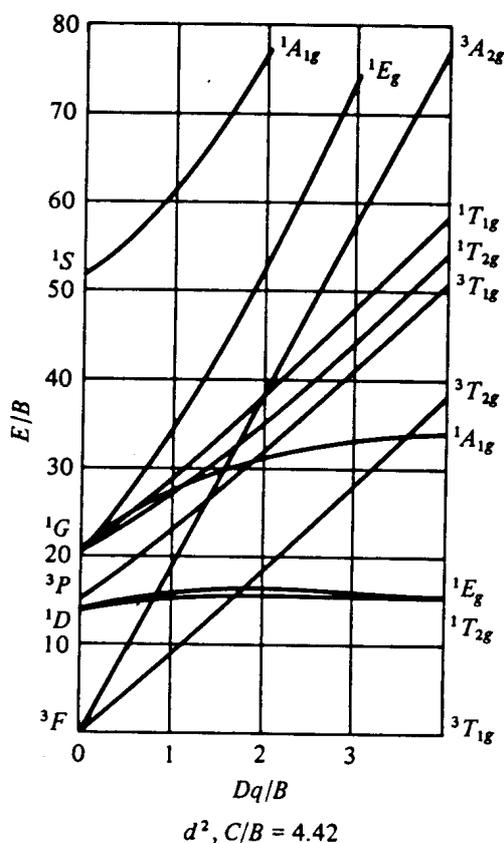


Figura 6: Diagrama de Tanabe-Sugano para um sistema d^2 [4].

Assim, por exemplo, para o caso do sistema d^2 (octaédrico), poderemos ter as seguintes transições: ${}^3T_{1g}(F) \rightarrow {}^3T_{2g}$, ${}^3T_{1g}(F) \rightarrow {}^3A_{2g}$ e ${}^3T_{1g}(F) \rightarrow {}^3T_{1g}(P)$. Os dois diferentes estados ${}^3T_{1g}$ são diferenciados pelas indicações em parênteses, indicando de quais estados do íon-livre são originados.

Não-obstante termos feito menção às transições proibidas por multiplicidade: transições que implicam numa modificação do número de elétrons com spin desemparelhados, há outra regra de seleção muito mais importante. Tal regra estabelece que *são também proibidas todas as transições que envolvem a redistribuição dos elétrons numa única camada quântica*, ou seja, *não são observadas as transições entre diferentes estados de uma configuração d^n* [6]. Esta regra de seleção recebe o nome de **Regra de Seleção de Laporte** [4].

Por conseguinte, considerando-se a regra de seleção de Laporte, rigorosamente nenhuma transição envolvendo transições internas de elétrons d , com conseqüente absorção nos espectros na região do UV-Vis, poderia ser observada.

Na verdade esta regra de seleção pode ser “quebrada”, originando bandas de fraca intensidade quando os íons de metais de transição d fazem parte de compostos (óxidos por exemplo) ou complexos.

Dois situações tipificam esta “quebra”:

- quando o íon de metal de transição está num ambiente não centro-simétrico (ausência do elemento de simetria centro de inversão) pode ocorrer mistura dos orbitais **d** do metal com **p** do átomo ligado. Da mistura observa-se uma “diluição” do caráter **d**, podendo ocorrer transições. Quanto maior a mistura, mais é permitida a transição.
- quando o íon de metal de transição d está num ambiente centro-simétrico, isto é, no centro de simetria do arranjo. Neste caso, ao ser executada uma vibração molecular, o íon metálico pode permanecer fora do centro de simetria, acarretando com isto diferenças nas misturas dos orbitais **d** e **p**, criando, assim, as condições para a transição. Este mecanismo é menos eficiente que aquele descrito acima.

Em função destas considerações, podemos inferir a seguinte ordem de intensidade para as transições :

proibidas por spin < proibidas por Laporte < transições em ambiente tetraédrico << transições permitidas.

De maneira geral, os espectros de compostos de metais de transição d , em solução ou no estado sólido (policristalino), são constituídos por um conjunto de bandas fracas, geralmente largas, com valores de ϵ_{\max} (solução), geralmente menores que 50, e situadas em altos valores de λ (350-700 nm). Tais bandas são, inequivocamente, atribuídas às transições $d-d$ e, via-de-regra, são responsáveis pela cor dos compostos de metais de transição d .

Se, por um lado, em altos valores de λ temos as transições d-d, em valores mais baixos (geralmente < 350 nm) são observadas bandas muito intensas (ϵ_{\max} da ordem de $10^4 - 10^5$), que correspondem às transições eletrônicas permitidas, ou seja, às chamadas **bandas de transferência de carga (TC)**. Tais bandas são de grande importância e valia na caracterização e estudo de catalisadores.

3. POR QUE UV-VIS DRS NA CARACTERIZAÇÃO DE CATALISADORES ?

As medidas dos espectros de absorção, na região do visível e ultra-violeta de soluções, aquosas ou não, de compostos moleculares, complexos ou compostos contendo metais de transição d, não oferecem a menor dificuldade.

O espectro de absorção é usualmente obtido através do monitoramento da intensidade da radiação incidente (I_0) e transmitida (I). Se c for a concentração molar das espécies que absorvem, em uma camada de solução de espessura l (comprimento do caminho óptico), de acordo com a Lei de Beer, temos :

$$\log I_0/I = \epsilon \cdot l \cdot c = A \quad (1)$$

onde ϵ é a absorvidade molar e, A , a *absorbância*. $(I_0/I) \times 100$ é a porcentagem de *transmitância*.

A obtenção dos espectros de amostras sólidas, em casos bastante favoráveis, pode ser feita através de técnicas de amostragem de pastilha de KBr ou emulsões em Nujol, como usados na espectroscopia FTIR. Todavia, os espectros são de baixa qualidade, baixa reprodutibilidade, e os parâmetros da lei de Beer perdem o seu significado inicial.

Os catalisadores, em grande maioria, são sólidos policristalinos puros ou incorporados em diferentes matrizes sólidas, possuindo geralmente, elevadas áreas superficiais. Situação esta que gera grandes perturbações nos espectros de absorção, advindas do espalhamento de luz. Tal fenômeno é mais pronunciado nas regiões do infravermelho, visível e ultra-violeta. É exatamente este fenômeno que abre perspectivas de utilização da **Espectroscopia de Refletância Difusa (DRS)** para estudo e caracterização de sólidos, e, por conseguinte, na aplicação aos catalisadores.

A DRS pode ser usada, portanto, nas regiões do infravermelho, visível e ultravioleta e, em princípio, podem ser estudadas não só as propriedades do sólido estendido (*bulk*), como também aspectos da superfície dos catalisadores. Para que se tenha uma visão em grande detalhe da técnica, o que não é o caso nesta oportunidade, sugerimos a leitura do livro de Kartoüm [6].

Na Tabela I é mostrada toda a potencialidade da técnica de DRS no estudo das propriedades tanto do suporte quanto da fase adsorvida. Pode ser observado na Tabela I que na faixa de número de onda de $5000 - 50.000 \text{ cm}^{-1}$ ($2000 - 200 \text{ nm}$) podem ser obtidas várias

informações sobre os catalisadores : i) vibrações e transições eletrônicas das moléculas adsorvidas; ii) transições eletrônicas provenientes dos íons de metais de transição (TMI); iii) transições eletrônicas entre os ligantes e os TMI e iv) transições eletrônicas envolvendo defeitos e a banda proibida. A energia da banda proibida é a diferença entre aquela da banda de condução (vazia) e a banda de valência (cheia), caracterizada por uma absorção contínua que se inicia num número de onda característico, estendendo-se para altos valores de número de onda [7].

Tabela I: Propriedades dos catalisadores estudados por Espectroscopia de Refletância Difusa

Sólido Estendido e Superfície	Faixa de Número de Onda (cm⁻¹)
Banda proibida (<i>band gap</i>)	UV → 30.000 – 50.000 cm ⁻¹
Defeitos	UV → 30.000 – 50.000 cm ⁻¹
Íons de metal de transição	NIR, Visível, UV → 5000 – 50.000 cm ⁻¹
Fases Adsorvidas	Faixa de Número de Onda (cm⁻¹)
Íons de metal de transição	NIR, Visível, UV → 5000 – 50.000 cm ⁻¹
Moléculas com grupos cromóforos	UV e Visível → 5000 – 14.000 cm ⁻¹
Bandas harmônicas e bandas de combinação	NIR → 5000 – 14.000 cm ⁻¹

Adaptada da referência 7. Conversão: energia (eV) = 1239,8/λ(nm); energia (cm⁻¹) = 10⁷/λ(nm)

Dois aspectos da DRS merecem ser ressaltados. O primeiro diz respeito ao caráter quantitativo da técnica; o segundo está relacionado à possibilidade de aplicação da mesma para estudos *in situ*, em combinação com planejamentos experimentais e medidas catalíticas *on line*, o que permite o desenvolvimento de importantes relações estrutura-atividade.

No caso específico da identificação e quantificação de estados de oxidação de íons de metais de transição (TMI), em catalisadores suportados com óxidos metálicos, alguns autores sustentam que, embora existam várias técnicas que podem ser usadas (espectroscopia fotoeletrônica (XPS), ressonância paramagnética de elétrons (EPR), e espectroscopia Raman (RS)), a natureza heterogênea dos catalisadores suportados de óxidos metálicos e a ocorrência de diversos estados de oxidação fazem pender a escolha para a DRS [8].

Todavia, uma desvantagem da DRS é que os espectros são complexos e, não raro, dão lugar a bandas largas e superposições de bandas. Algumas vezes, para resolver tais problemas, técnicas de Quimiometria precisam ser utilizadas [9,10,11].

4. ESPECTROSCOPIA DE REFLETÂNCIA DIFUSA

4.1. Aspectos Teóricos [7,8]

Uma observação que primeiramente deve ser feita é que as dimensões das partículas de um catalisador são comparáveis ao comprimento de onda da radiação usada na sua análise (UV, Vis, NIR). Tal fato faz com que seja impossível distinguir os diferentes fenômenos ligados ao espalhamento de luz: reflexão, refração e difração. Na DRS, a intensidade da luz espalhada por uma “infinitamente fina” camada de catalisador, fortemente empacotado, é comparada a aquela da luz espalhada por uma camada infinita de uma referência não-absorvedora (branca). A razão entre a luz espalhada pelo catalisador e a da referência, registrada em função do comprimento de onda, constitui o espectro de refletância difusa.

O modo mais comum da amostra ser iluminada é por iluminação direta, que consiste na incidência de luz que atinge tanto a amostra quanto a referência, perpendicularmente. A primeira camada de partículas espalhadoras, aleatoriamente orientada, espalha a luz em todas as direções – independentemente do ângulo de incidência –, assegurando a iluminação difusa das outras partículas. A luz espalhada pela amostra e a da referência é coletada por uma esfera de integração, e detectada por um detector de PbS (NIR) ou por uma fotomultiplicadora (visível e UV), situada no topo da esfera. Esta situação é esquematicamente ilustrada na Fig. 7.

Dado a esfera ter que espalhar toda a luz e não absorver nenhuma, ela é perfeitamente revestida com um pigmento branco. O espectro experimental contém uma parte de absorção e uma parte de espalhamento.

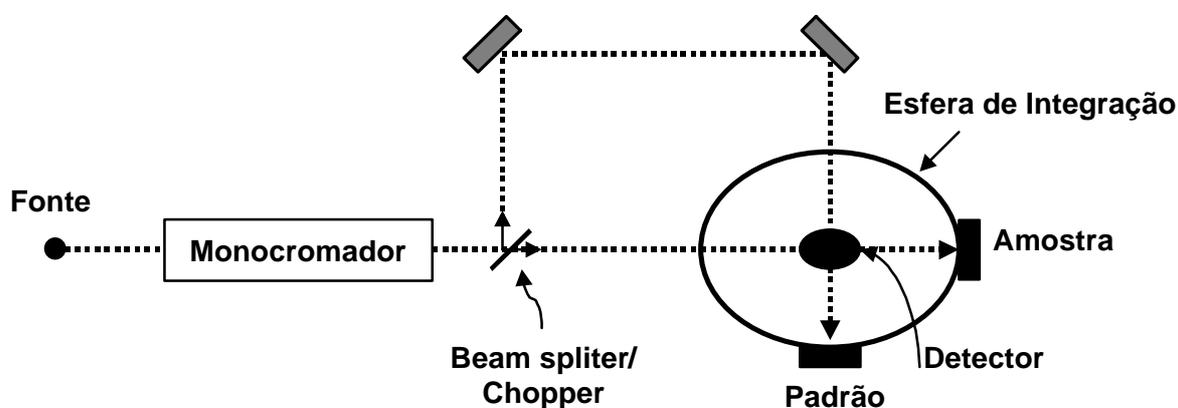


Figura 7: Visão esquemática de um espectrofotômetro com a esfera de integração.

A equação básica para descrição fenomenológica da reflexão difusa é a equação de transferência de radiação :

$$-dI / \kappa r dS = I - j/k \quad (2)$$

onde I é a intensidade da luz incidente, de um dado comprimento de onda; dI/dS é a variação da intensidade com caminho óptico; r é a densidade do meio; k é um coeficiente de atenuação,

relacionado com a perda total de radiação devido a absorção e o espalhamento e, J , é a função espalhamento.

A Eq. (2) pode ser resolvida pela introdução de simplificações, as quais estão relacionadas com condições experimentais facilmente obtidas. As idéias de simplificação foram primeiramente sugeridas por Schuster e posteriormente desenvolvidas por Kubelka e Munk, sendo conhecida como teoria Schuster-Kubelka-Munk (S-K-M).

Em tal teoria, o fluxo de luz incidente e espalhada são aproximados a dois fluxos I e J , perpendiculares à superfície da amostra, na forma de pó, porém em direções opostas (Fig. 8). I é o fluxo da iluminação monocromática, enquanto J é o fluxo da luz difusivamente espalhada.

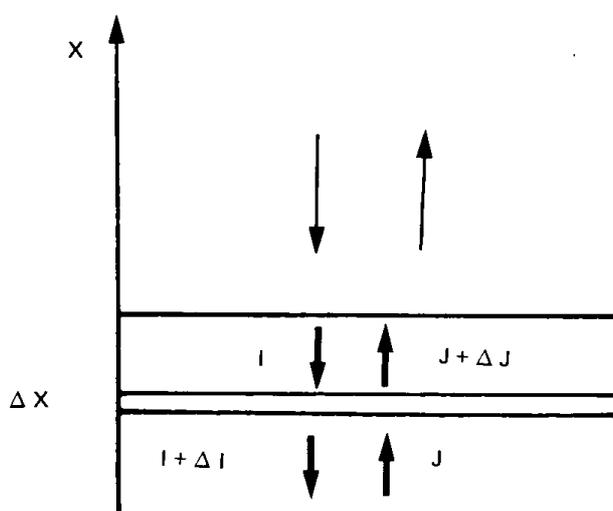


Figura 8: Aproximação de Schuster-Kubelka-Munk na espectroscopia de refletância difusa. Os fluxos de luz, incidente e re-emitido, são aproximados a dois opostos, perpendiculares à superfície de uma camada de amostra infinitamente fina [7].

Se a amostra é infinitamente fina, a reflexão difusa da amostra (R_{∞}) está relacionada a uma absorção aparente (K) e a um coeficiente aparente de espalhamento (S) através da função Schuster-Kubelka-Munk (S-K-M) ou Kubelka-Munk (K-M) :

$$F(R_{\infty}) = (1 - R_{\infty})^2 / 2R_{\infty} = K/S \quad (3)$$

Onde R_{∞} é igual à razão entre a intensidade da radiação refletida pela amostra e a intensidade da radiação refletida pela referência, obtida diretamente do espectrofotômetro.

A equação (3) é válida nas seguintes condições :

1. irradiação da amostra, na forma de pó, por uma radiação monocromática;
2. espalhamento de luz isotrópico;
3. espessura infinita da camada;

4. distribuição uniforme dos TMI (íons de metais de transição);
5. ausência de fluorescência.

As constantes **K** e **S** são características do material que está sendo analisado, sendo que os verdadeiros coeficientes de absorção e de espalhamento, **a_n** e **s_n**, para uma dada frequência (**n**), estão relacionados com **K** e **S** através de:

$$\alpha_v = \eta K \quad \text{e} \quad \sigma_v = \chi S \quad (4)$$

Valores de **h** e **c** são tabulados para uma faixa de valores de **K/S** mostrando que, no limite de pequenas absorções, **h** e **c** são iguais a 1/2 e 4/3, respectivamente.

Das equações (3) e (4) segue que :

$$\alpha_v/\sigma_v = [(1 - R_\infty)^2 \eta] / 2 R_\infty \chi \quad (5)$$

As equações (4) e (5) foram introduzidas por Klier [12] e a razão **h/c** é, aproximadamente, igual a 3/8, para valores de **K/S** entre 0-3.

Para catalisadores fortemente absorventes (**K/S** < 0,3 ou **R_v** < 0,5), **h/c** diminui. Assim, para baixas concentrações de íons de metais de transição suportados, a equação (3) é uma boa representação do espectro de absorção, permitindo uma determinação quantitativa dos íons de metais de transição, de acordo com a equação :

$$F(R_\infty) = (1 - R_\infty)^2 / 2R_\infty = K/S = \alpha C_{TMI} / S = k C_{TMI} \quad (6)$$

Quando em um dado comprimento de onda **λ**, **S** é constante, a equação (6) é uma relação linear entre **F(R_v)** e a concentração TMI, **C_{TMI}**. Os coeficientes **a** e **k** são constantes de proporcionalidade.

A técnica de DRS é adequada para o estudo da especiação de íons de metais de transição suportados, uma vez que mede não só as bandas das transições d-d, como também as de transferência de carga (TC). Isto pode ser ilustrado na Tabela II para alguns compostos-referência de crômio.

Na Tabela II fica claro que o comprimento de onda (número de onda) e a intensidade das bandas d-d dependem do estado de oxidação (Cr²⁺ vs Cr³⁺), da geometria de coordenação (octaedro, tetraedro, etc). As bandas TC, por sua vez, dependem do tipo de transição O→Cr⁶⁺ (d⁰), sendo responsáveis pela coloração intensa, amarelo-alarajanda, dos catalisadores de óxidos de crômio calcinados.

4.2. Aspectos Experimentais

Das condições de validade da Equação (3), o espalhamento isotrópico e a iluminação difusa são obtidos sem muita dificuldade, caso tenhamos um meio que consista de partículas densamente impacotadas, com formas aleatórias e tamanhos comparáveis ao comprimento de onda da luz. Camadas de catalisadores com espessura de, aproximadamente 5 mm, são suficientes para que se atinja o critério da espessura infinita. Normalmente usam-se pós com partículas com distribuição de tamanho de faixas próximas.

Tabela II: Máximos das bandas dos espectros DRS para compostos-referência de Cr.

Composto	Geometria de coordenação e estado de oxidação	Bandas de absorção (nm)	Cor
K ₂ CrO ₄ (solução)	T _d , Cr ⁶⁺	440sh, 370s, 275s	amarelo
K ₂ CrO ₄ (sólido)	T _d , Cr ⁶⁺	459s, 340s, 265s, 229s	amarelo
K ₂ Cr ₂ O ₇ (solução)	T _d , Cr ⁶⁺	440sw, 352s, 255s	laranja
K ₂ Cr ₂ O ₇ (sólido)	T _d , Cr ⁶⁺	526s,br, 332s, 262s, 229s	vermelho-alaranjado
Cr(NO ₃) ₃ .9H ₂ O(solução)	O _h , Cr ³⁺	575s, 410s, 303s	verde
Cr(NO ₃) ₃ .9H ₂ O (sólido)	Dist. O _h , Cr ³⁺	575s, 410s, 304s, 263sh	verde
Cr(H ₂ O) ₆ ²⁺ (solução)	O _h , Cr ²⁺	769 (s)	azul
K ₂ CrCl ₄ (sólido)	Dist. T _d , Cr ²⁺	1430 (s)	azul
Cr ₂ O ₃ (sólido)	Dist. O _h , Cr ³⁺	714sh, 645sh, 595s, 461s,3 51s, 274s	verde

s=strong; m=medium; w:weak; sh:shoulder; br: broad

No caso de estudos que envolvam vácuo, adsorção ou experimentos catalíticos faz-se necessário o uso de celas especiais, contendo janelas de sílica de baixa concentração de OH e H₂O.

As propriedades de espalhamento são fortemente influenciadas por camadas adsorvidas nas superfícies externas. As intensidades das bandas de combinação e harmônicas da H₂O não guardam uma relação linear com a quantidade absorvida, devido a adsorção na superfície externa, mesmo quando se sai de uma situação de completa desidratação para a saturação total.

Mesmas considerações e cuidados valem para os materiais de referência. Adicionalmente, temos que considerar que os mesmos devem refletir totalmente a luz na maior faixa de comprimento de onda possível. Como materiais de referência geralmente são usados o MgO e o BaSO₄, os quais podem ser adquiridos comercialmente, com elevada pureza. Estes mesmos

materiais são utilizados para o revestimento interno das esferas de integração. É importante considerar que os materiais de referência sofrem “envelhecimento” sendo, portanto, necessário que sejam periodicamente avaliados e substituídos.

A literatura descreve vários tipos de celas usadas nos experimentos de DRS [7], algumas das quais estão apresentadas na Fig. 9. A cela de tipo A é utilizada para medidas feitas com vácuo dinâmico ou atmosfera estática; as do tipo C permitem o pré-tratamento das amostras com o fluxo de gás desejado através do leito do catalisador e aquelas do B, são versáteis uma vez que permitem a medida dos espectros de EPR no mesmo leito catalítico.

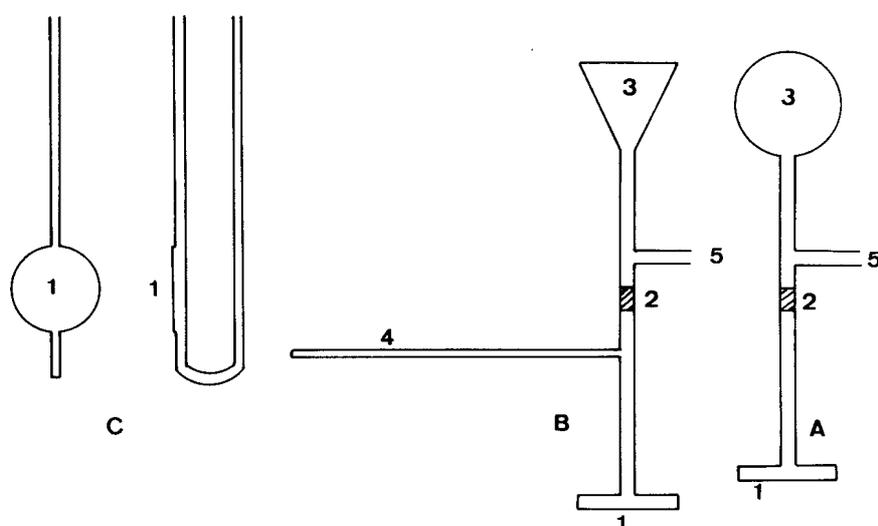


Figura 9: Celas para refletância : 1. Janelas de Suprasil; 2. Solda quartzo-pirex; 3. Região para pré-tratamento; 4. Tubo de quartzo para EPR; 5. Saída para linha de vácuo.

A maioria dos fabricantes de espectrofotômetros disponibiliza acessórios de refletância. Tais equipamentos são constituídos basicamente da fonte, sistema óptico, detector, a esfera de integração (Fig.10) e um computador, que controla as funções do espectrofotômetro, e faz a aquisição e tratamento dos dados.

O tratamento dos dados constitui-se, na verdade, da subtração da linha de base, cálculo da função SKM e disponibilização dos resultados, na forma de espectros, em escala linear ou logarítmica da intensidade, em função do comprimento ou número de onda.

6. APLICAÇÕES

A literatura apresenta um grande número de trabalhos voltados para a aplicação da Espectroscopia de Refletância Difusa (DRS) em catalisadores. Este material bibliográfico pode ser acessado (resumo) através do site da ISI-Web of Science. As palavra-chaves mais importantes na busca são: **DRS/catalyst e diffuse reflectance**.

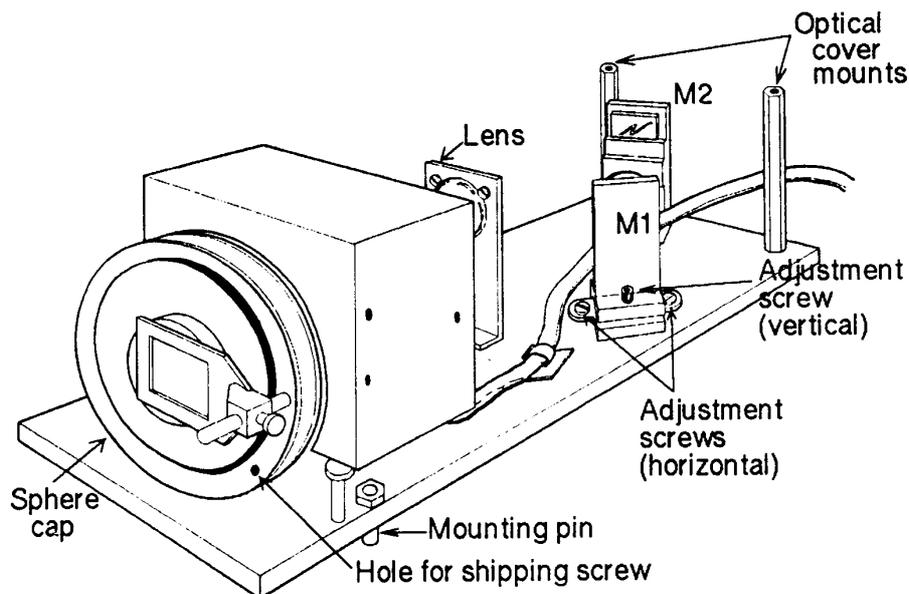


Figura 10: Acessório de refletância difusa Cary 4/5.

Grande parte dos trabalhos envolve catalisadores suportados de óxidos de metais de transição em SiO_2 , Al_2O_3 e ZrO_2 . Em termos do íon de metal de transição a escolha recai, geralmente, sobre o íon Cr.

Dado o elevado número de trabalhos, propõem-se aqui, a apresentação de alguns exemplos selecionados e fazer a citação das referências que nos parecem adequadas para um leitor que, ainda, não tem grande familiaridade ou que está tendo o seu primeiro contato com a técnica.

6.1. Exemplo 1: Aspectos Qualitativos da DRS

Na Fig. 11 são mostrados os espectros de DRS de Cr suportado em SiO e Al_2O_3 , com diferentes concentrações e tratamentos [13]. Dos espectros medidos e dados complementares de Raman e Exafs foi possível obter as seguintes informações sobre os sistema:

- i) nas superfícies hidratadas, a estrutura molecular do Cr depende não só do ponto isoelétrico como da concentração de Cr no suporte : quanto maior a quantidade de Cr maior a polimerização;
- ii) após a calcinação o Cr fica ancorado na superfície via reação com os grupos básicos da superfície do suporte;
- iii) amostras reduzidas apresentam Cr^{2+} e Cr^{3+} , sendo as concentrações relativas dependentes do suporte e da concentração inicial: baixas razões de $\text{Cr}^{2+}/\text{Cr}^{3+}$ correspondem 'a altas concentrações de Cr e alumina.

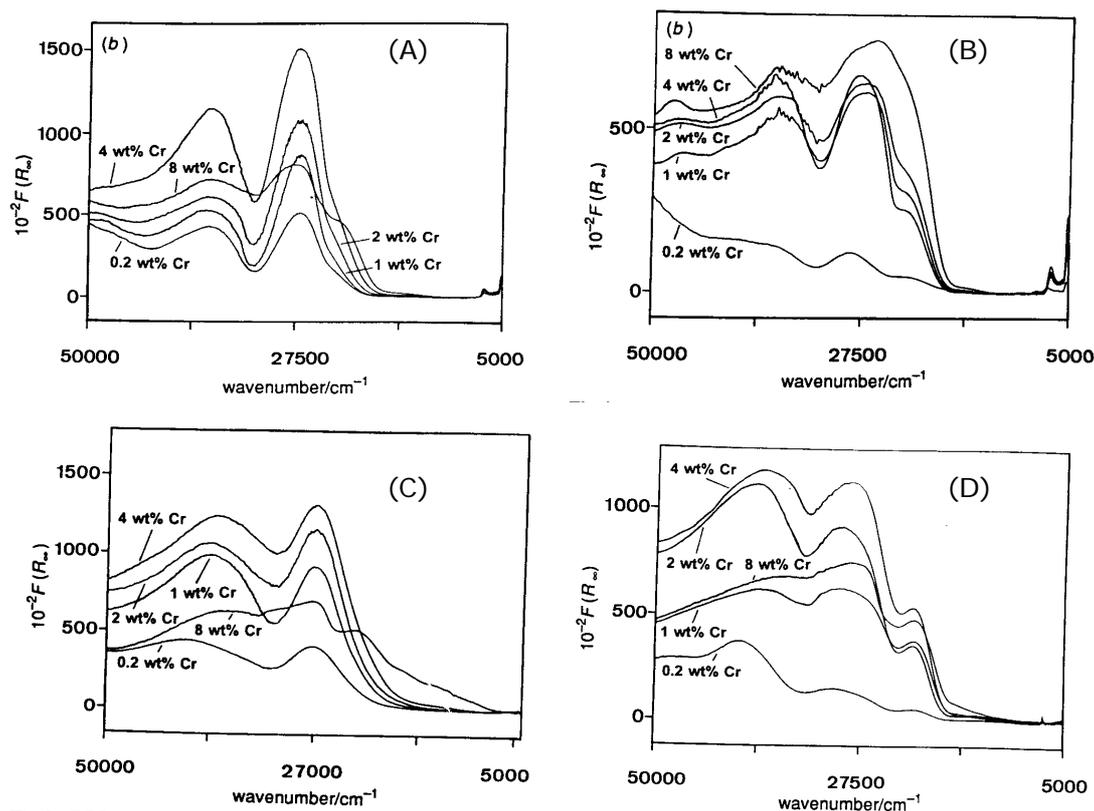


Figura 11: Espectros DRS. (A) efeito do aumento de Cr para amostras de $\text{Cr}/\text{Al}_2\text{O}_3$; (B) efeito do aumento de Cr para amostras Cr/SiO_2 ; (C) efeito do aumento de Cr de amostras calcinadas de $\text{Cr}/\text{Al}_2\text{O}_3$ e (D) efeito do aumento de Cr de amostras calcinadas de Cr/SiO_2 .

6.2. Exemplo 2: Aspectos Quantitativos da DRS

A Fig. 12 mostra o espectro DRS da zeólita NaGaY ($\text{Na}_{58}\text{Ga}_{58}\text{Si}_{134}\text{O}_{384}$), produzida pela Exxon Research, contendo Cr (1,11 Cr/c.u.), após tratamento de redução (CO), em diferentes temperaturas [14].

A análise dos espectros e de sua deconvolução (Fig. 13) mostram que :

- i) a redução fica caracterizada pelo decréscimo da banda de transferência de carga $\text{O} \rightarrow \text{Cr(VI)}$;
- ii) as bandas intensas em aproximadamente 28.000 cm^{-1} e 38.000 cm^{-1} , típicas para Cr(VI) diminuem de intensidade com o aumento da temperatura;
- iii) a banda fraca do Cr(III) em 16.000 cm^{-1} aumenta de intensidade com a variação da temperatura da redução.
- iv) a deconvolução das bandas permitiu a atribuição de quatro bandas para o cromato, três bandas para o Cr(III) octaédrico e duas bandas (12.600 e 7600 cm^{-1}) para o Cr^{2+} , respectivamente, para ambiente octaédrico e tetraédrico.

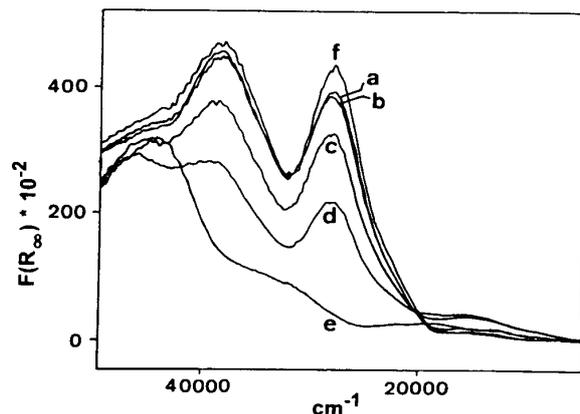


Figura 12: Espectro DRS do NaGaY: (a) redução à 200°C; (b) redução à 300°C; (c) redução à 400°C; (d) redução à 600°C e (e) recalcinação à 550°C.

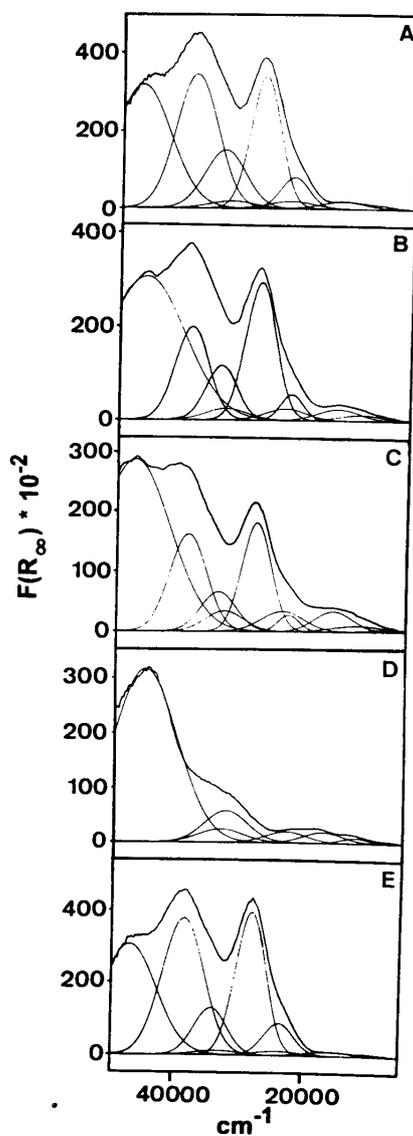


Figura 13: Deconvolução dos espectros DRS para o NaGaY (Cr: 0,55/c.u.) para as temperaturas de redução: (A) 200°C; (B) 300°C; (C) 400°C; (D) 600 °C e (E) recalcinação, 550 °C.

Os autores do trabalho, ainda oferecem, uma interessante aplicação do aspecto quantitativo da DRS, ou seja, a aplicação da Equação (6) :

$$F(R_{\infty}) = (1 - R_{\infty})^2 / 2R_{\infty} = K/S = \alpha C_{Cr} / S = k C_{Cr}$$

onde, para diferentes amostras de zeolitas e temperaturas de redução, foi possível a obtenção da concentração relativa de Cr(VI), como apresentado na Fig. 14.

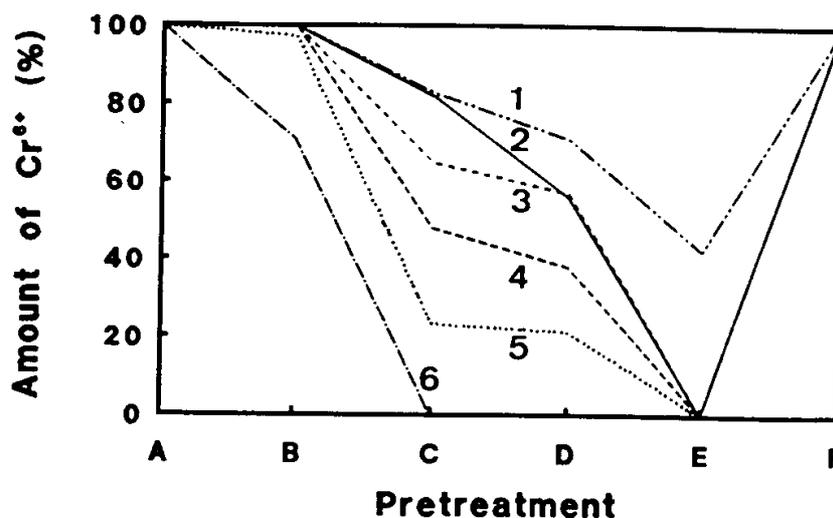


Figura 14: Quantidade de Cr(VI) em função de diferentes pré-tratamentos (temperaturas) e amostras). (A) calcinação à 550°C ; (B) redução à 200 °C; (C) redução à 300 °C; (D) redução à 400 °C; (E) redução à 600 °C; (F) recalcação à 550 °C ; (1) Cr/HY (estado sólido); (2) Cr/GaY; (3)Cr/NaX; (4) Cr/NaY (troca iônica); (5) Cr/NaY (impregnação); (6) Cr/Na mordenita.

6.3. Exemplo 3: Aplicação da DRS em experimentos *in situ*.

Existem poucos estudos de DRS perspectivando obtenção de informações dos catalisadores, visando a otimização das condições utilizadas na indústria química. Um dos trabalhos pioneiros de aplicação da DRS nesta linha foi feito pelo Grupo da Universidade Católica de Louvain na Bélgica, e publicado em 2000 [15]. Os autores estudaram, por espectroscopia DRS *in situ* a desidrogenação do isobutano utilizando óxido de Cr suportado em SiO₂ ou Al₂O₃, fazendo uso da cela mostrada na Fig. 15. Na Fig. 16 é mostrado os espectros DRS obtidos com a referida cela.

Nestes estudos foi usada a Quimiometria considerando 5 variáveis para descrever as diferenças na atividade e especiação das diferentes amostras. No estudo e modelagem foram utilizados os seguintes programas; GRAMS/386 (Galatic Industries); SIMPLISMA (Willen Wendig, Eastman Kodak) e PCA Chemometric Toolbox (Math. Works).

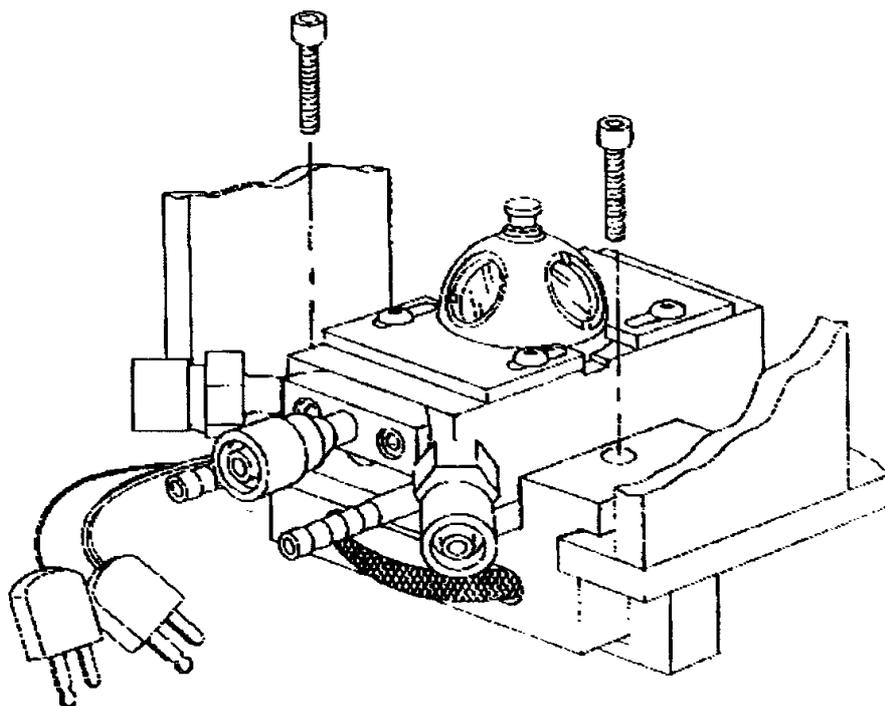


Figura 15: Câmara de aço inox para realização de experiências DRS *in situ*. A cela possui janelas de quartzo e entradas para a introdução/ evacuação de gás. Pode ser usada tanto em condições estáticas quanto dinâmicas. No último caso, os gases podem ser analisados *on line* por cromatografia gasosa.

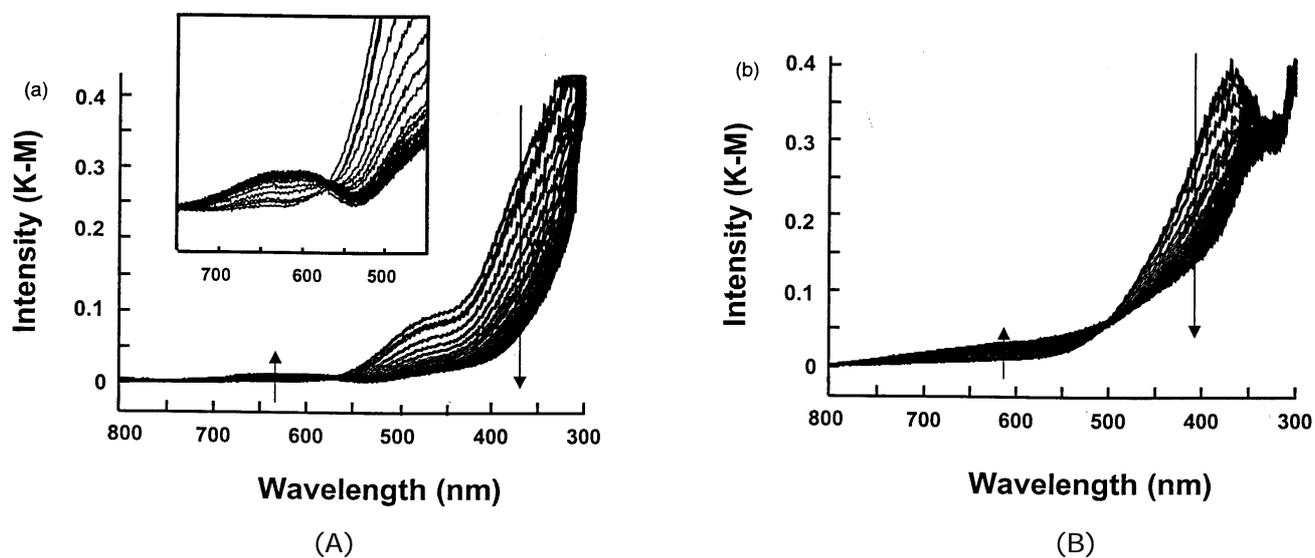


Figura 16: Espectros DRS UV-Vis *in situ* do catalisador contendo: (A) 0,5% (p/p) de Cr em SiO_2 tratado a 350 °C com 2% de isobutano em N_2 , em função do tempo; (B) 0,5% (p/p) de Cr em Al_2O_3 tratado a 350 °C com 2% de isobutano em N_2 , em função do tempo.

O resultado do desenvolvimento e qualidade do modelo matemático para descrever a especiação do Cr e mostrado na Figura 17.

Outros exemplos selecionados da aplicação da DRS, não apresentados neste texto, estão relacionados no item 8.1 [Outras Referências].

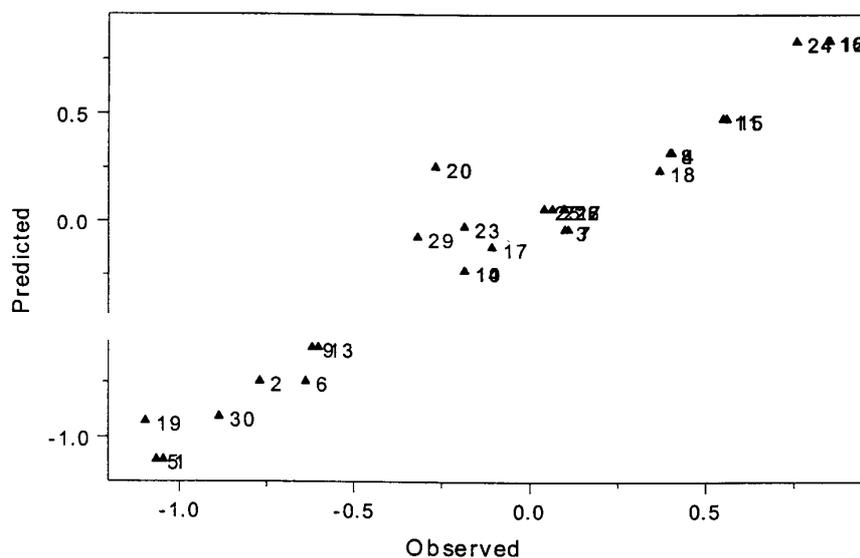


Figura 17: Valores observados e calculados para o modelo estatístico que relaciona os valores K-M ($\text{Cr}^{3+/2+}$) com as variáveis (tempo de reação, temperatura, composição do gás, composição do suporte e concentração de Cr).

7. CONCLUSÃO

Como vimos nesta compilação, a DRS, na região do UV-Vis, é uma importante ferramenta para o químico que atua na área de catálise. Além disso, pela farta literatura existente, não é difícil depreender que se trata de uma técnica bem estabelecida, baseada em conceitos da teoria de espalhamento e no entendimento da Química dos metais de transição.

Valiosas informações podem ser obtidas sobre estados de oxidação, tipo de arranjo ao redor do átomo de metal de transição, coexistência de íons com diferentes estados de oxidação, além dos aspectos quantitativos que permitem, através da função $F(R_\infty)$, avaliar as concentrações dos íons de metal de transição.

Não há a menor dúvida que os trabalhos visando informações sobre as relações estrutura-atividade terão um grande crescimento. O desenvolvimento de novos tipos de cela para estudos *in situ* e a utilização de modelos estatísticos, oriundos da Quimiometria, certamente estarão na base desses novos avanços.

8. BIBLIOGRAFIA

- [1] C.B. Faust, *"Modern Chemical Techniques"*, Royal Chemical Society, London (1994).
- [2] R.S. Drago, *"Physical Methods of Inorganic Chemistry"*, Van Nostrand-Reinhold, New York (1965) e edições mais recentes.
- [3] Y. Tanabe and S. Sugano, *J. Phys. Soc. (Japan)*, 753 (1954); B.N. Figgis, *"Introduction to Ligand Fields"*, Wiley, New York (1966).
- [4] J.E. Huheey, *"Inorganic Chemistry – Principles of Structure and Reactivity"*, Harper & Row, London (1975) e edições mais recentes.
- [5] L.E. Orgel, *"Introdução à Química dos Metais de Transição"*, Edgard Blusher/Universidade de São Paulo, São Paulo (1970).
- [6] G. Kartoüm, *"Reflectance Spectroscopy"*, Springer-Verlag, Berlin (1969)
- [7] F. Delannay (ed.), *"Characterization of Heterogeneous Catalysts"*, Chemical Industries v.15., Marcel Dekker, New York, 1984.
- [8] B. M. Weckhuysen and R. A. Schoonheydt, *Catalysis Today*, 441 (1999)
- [9] W. Windig, J. Guilment, *J. Anal. Chem.*, **63**, 1425 (1991).
- [10] W. Windig, C.H. Heckler, F. A. Agblevor and R. Evans, *J. Chem. Int. Lab. Syst.*, **14**, 195 (1992).
- [11] W. Windig, D.A. Stephenson, *Anal. Chem.*, **64**, 2735 (1992)
- [12] K. Klier, *J. Opt. Soc. Am.*, **62**, 882 (1972)
- [13] B.M. Weckhuysen, R.A. Schoonheydt, J.M. Jehng, I.E. Wachs, S.J. Cho, R. Ryoo, S. Kijlstra and E. Poels, *J. Chem. Soc., Trans. Farad Soc.*, **91**, 3245 (1995).
- [14] B.M. Weckhuysen, H.J. Spooen and R.A. Schoonheydt, *Zeolites*, **14**, 450 (1994)
- [15] B.M. Weckhuysen, A.A. Verberckmoes, J. Debaere, K. Ooms, I. Langhans and R.A. Schoonheydt, *J. Mol. Cat.*, **151**, 115 (2000).

8.1. Outras referências selecionadas

- A. Bensalem, B. M. Weckhuysen, R. A. Schoonheydt, *J. Phys. Chem. B*, **101**, 2824, (1997).
- B. M. Weckhuysen, A. A. Verberckmoes, A. R. De Baets, R. A. Schoonheydt, *J. Catal.*, **166**, 160, (1997).
- B. M. Weckhuysen, B. Schoofs, R. A. Schoonheydt, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **93**, 2117, (1997).
- Z. D. Zhu, M. Hartmann, E. M. Maes, R. S. Czernuszewicz, L. Kevan, *J. Phys. Chem. B*, **104**, 4690, (2000).
- B. M. Weckhuysen, R. A. Schoonheydt, *Rev. Roum. Chim.*, **44**, 1047, (1999).
- B. M. Weckhuysen, I. E. Wachs, R. A. Schoonheydt, *Prep. Catal. VI*, **91**, 151, (1995).

- B. M. Weckhuysen, A. A. Verberckmoes, A. L. Buttiens, R. A. Schoonheydt, J. Phys. Chem., **98**, 579, (1994).
- M. A. Banares, M. V. Martinez-Huerta, X. Gao, J. L. G. Fierro, I. E. Wachs, Catal. Today, **61**, 295, (2000).
- B. M. Weckhuysen, A. Bensalem, R. A. Schoonheydt, J. Chem. Soc. Faraday Trans., **94**, 2011, (1998).
- S. Khaddar-Zine, A. Ghorbel, C. Naccache, J. Mol. Catal., **150**, 223, (1999).
- L. J. Burcham, G. T. Deo, X. T. Gao, I. E. Wachs, Top. Catal., **11**, 85, (2000).
- I. V. Babich, Y. V. Plyuto, P. VanDerVoort, E. F. Vansant, J. Chem. Soc. Faraday Trans., **93**, 3191, (1997).

AGRADECIMENTOS: O autor agradece ao pós-graduando Italo Odone Mazali pela colaboração na edição e Maria Isolete Alves pela revisão dos originais.

