



**Bruna Juliana da Silva Bronsato**

**Síntese de isobuteno a partir do etanol empregando uma  
mistura física de  $\text{In}_2\text{O}_3$  e  $\text{ZrO}_2$**

**Dissertação de Mestrado**

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos da PUC- Rio.

Orientador: Prof. Roberto Ribeiro de Avillez

Coorientadora: Dra. Lúcia Gorenstin Appel

Rio de Janeiro  
Setembro de 2019



**Bruna Juliana da Silva Bronsato**

**Síntese de isobuteno a partir do etanol empregando uma  
mistura física de  $\text{In}_2\text{O}_3$  e  $\text{ZrO}_2$**

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre pelo Programa de Pós-graduação em Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos da PUC-Rio. Aprovada pela Comissão Examinadora abaixo.

**Prof. Roberto Ribeiro de Avillez**

Orientador

Departamento de Engenharia Química e de Materiais - PUC-Rio

**Dra. Lúcia Gorenstin Appel**

Coorientadora

Instituto Nacional de Tecnologia - INT

**Dr. Rodrigo Fernandes Magalhães de Souza**

Departamento de Engenharia Química e de Materiais - PUC-Rio

**Dra. Kátia Regina de Souza**

Seção de Engenharia Química - Instituto Militar de Engenharia - IME

Rio de Janeiro, 27 de Setembro de 2019.

Todos os direitos reservados. É proibida a reprodução total ou parcial do trabalho sem autorização da universidade, do autor e do orientador.

### **Bruna Juliana da Silva Bronsato**

Graduada em Engenharia Química pela Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro em 2017. Atualmente tem como áreas de interesse a catálise heterogênea, conversão de biomassa, caracterização de catalisadores por difração de raios-X e por técnicas de caracterização de superfícies.

Ficha Catalográfica

Bronsato, Bruna Juliana da Silva

Síntese de isobuteno a partir do etanol empregando uma mistura física de  $\text{In}_2\text{O}_3$  e  $\text{ZrO}_2$  / Bruna Juliana da Silva Bronsato; orientador: Roberto Ribeiro de Avillez; coorientadora: Lúcia Gorenstin Appel. – 2019.

103 f. : il. color. ; 30 cm

Dissertação (mestrado)–Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Engenharia Química e de Materiais, 2019.

Inclui bibliografia

1. Engenharia Química e de Materiais – Teses. 2. Etanol. 3. Isobuteno. 4. Misturas físicas. 5.  $\text{In}_2\text{O}_3+\text{ZrO}_2$ . 6. Conversão catalítica. I. Avillez, Roberto Ribeiro de. II. Appel, Lúcia Gorenstin. III. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Engenharia Química e de Materiais. IV. Título.

CDD: 620.11

## Agradecimentos

Inicio meu agradecimento àquele que é um pai, amigo, companheiro e quem eu creio que criou e inspirou todas as coisas, Deus. Obrigada por me permitir sonhar, criar, estudar e, principalmente, pelo dom da vida.

À minha família: meus pais, José e Tânia, meu irmão Bruno, minha tia Teresa e meus primos Cássia e Dário por sempre investirem em mim, me ensinarem a ser uma pessoa melhor e formarem uma “base forte” na minha vida.

Aos meus orientadores, Prof. Avillez e Dra. Lúcia, pela oportunidade de aprender com eles, pela paciência e prontidão em ensinar e ajudar e por todo o suporte que ofereceram para o desenvolvimento desta pesquisa.

A Priscilla Zonetti pela paciência, disposição em ajudar e tudo que foi ensinado a mim em cada etapa desse trabalho.

As equipes do DICAP no Instituto Nacional de Tecnologia, que ajudaram no decorrer da pesquisa.

À PUC-Rio, por ter me acolhido e dado a oportunidade de estudar para ser mestre em Engenharia de Materiais e Processos Químicos.

Agradeço aos meus pastores: Pr. Marco Antônio, Pra. Juçara Peixoto, Pr. Marcos Munis e Pra. Mirian Munis por orarem por mim e sempre me incentivarem a fazer o melhor.

Aos amigos que fiz na PUC-Rio, como Sandra e Tamires. E aos amigos que me acompanham, em especial: Alcina e Tony, Camila Gomes, Sara Guimarães, Thaís Alves, Sara Cristina, Gabriel Alves e Ítalo.

Aos colegas de pesquisa Adriana, Guilherme, Luciano, Michelly, Mariana Renata, Carla os quais traziam sempre alegria para o dia, compartilhavam o que sabiam e ajudavam sempre que eu precisava.

Ao CBPF pelo laboratório de DRX disponibilizado e ao Prof. Odivaldo Cambraia, pela disposição em ajudar.

Ao Departamento de Física da PUC-Rio, principalmente, ao Prof. Marcelo Costa e ao César Dias por compartilhar o conhecimento sobre as análises de superfície.

Ao Conselho Nacional de Pesquisas - CNPq pelo apoio financeiro.

## Resumo

Bronsato, Bruna Juliana da Silva; Avillez, Roberto Ribeiro de; Appel, Lúcia Gorenstin. **Síntese de isobuteno a partir do etanol empregando uma mistura física de  $\text{In}_2\text{O}_3$  e  $\text{ZrO}_2$** . Rio de Janeiro, 2019. 103p. Dissertação de Mestrado – Departamento de Engenharia Química e de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Nos últimos anos, a crescente preocupação com o meio ambiente tem impulsionado o desenvolvimento de processos alternativos e sustentáveis para a obtenção de compostos importantes na indústria química. O isobuteno é um hidrocarboneto, comumente utilizado como intermediário para a síntese de diversos produtos, como polímeros e aditivos de combustíveis. A principal forma de produção desse hidrocarboneto é a partir do craqueamento da nafta, pelo qual é produzido como um coproduto por uma via dependente de fontes fósseis. Para atender à demanda de isobuteno associado a uma produção sustentável, novos estudos têm sugerido a síntese dessa olefina a partir da conversão catalítica de compostos como o etanol, uma matéria-prima renovável que pode ser obtida a partir do processamento de diferentes biomassas. Experimentos recentes mostraram que uma mistura física  $\text{In}_2\text{O}_3+\text{ZrO}_2$  apresenta o mesmo desempenho de catalisadores  $\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ , sendo ambos promissores para esse tipo de reação química. Assim, o objetivo deste estudo consiste em investigar esta mistura física como catalisador na síntese do isobuteno a partir do etanol. Nesta pesquisa, os catalisadores  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$  e uma mistura física  $\text{In}_2\text{O}_3+\text{ZrO}_2$  foram avaliados por testes catalíticos em leito fixo e caracterizados pelas técnicas de DRX, XPS, EPR, TPD (CO,  $\text{CO}_2$ , isopropanol, etanol e acetona), Fisissorção de  $\text{N}_2$ , TPR- $\text{H}_2$  e espectroscopia de infravermelho com adsorção de piridina. Os resultados revelam que a mistura física apresenta uma atividade catalítica superior ao  $\text{In}_2\text{O}_3$  e ao  $\text{ZrO}_2$  puros, sendo capaz de formar isobuteno com uma seletividade de 36%. O efeito sinérgico desses dois óxidos é verificado, resultando na formação de vacâncias catiônicas e aniônicas no catalisador MF, bem como promovendo as propriedades redox e básicas do sistema.

## Palavras-chave

Etanol; isobuteno; misturas físicas;  $\text{In}_2\text{O}_3+\text{ZrO}_2$ ; conversão catalítica

## Abstract

Bronsato, Bruna Juliana da Silva; Avillez, Roberto Ribeiro de (Advisor); Appel, Lúcia Gorenstein (co-Advisor). **Isobutene synthesis from ethanol employing a physical mixture of  $\text{In}_2\text{O}_3$  and  $\text{ZrO}_2$** . Rio de Janeiro, 2019. 103p. Dissertação de Mestrado – Departamento de Engenharia Química e de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

In recent years, the growing concern with the environment has driven the development of alternative and sustainable processes to obtain important compounds in the chemical industry. Isobutene is a hydrocarbon commonly used as an intermediate for the synthesis of various products such as polymers and fuel additives. The main form of the production of this hydrocarbon is from the cracking of naphtha, by which it is produced as a co-product by a pathway dependent on fossil sources. To meet the demand for isobutene associated with sustainable production, new studies have suggested the synthesis of this olefin from the catalytic conversion of compounds such as ethanol, a renewable raw material that can be obtained from the processing of different biomasses. Recent experiments have shown that an  $\text{In}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2$  physical mixture (MF) has the same performance as  $\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$  catalysts, both of which are promising for this type of chemical reaction. Thus, the aim of this study is to investigate this physical mixture as a catalyst in the synthesis of isobutene from ethanol. In this research, the  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$  catalysts and an  $\text{In}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2$  physical mixture were evaluated by fixed bed catalytic tests and characterized by the techniques of XRD, XPS, EPR, TPD (CO,  $\text{CO}_2$ , isopropanol, ethanol and acetone),  $\text{N}_2$  physisorption, TPR- $\text{H}_2$  and infrared spectroscopy with pyridine adsorption. The results show that the physical mixture has a catalytic activity superior to pure oxides,  $\text{In}_2\text{O}_3$  and  $\text{ZrO}_2$ , being able to form isobutene with a selectivity of 36%. The synergistic effect of these two oxides is verified, resulting in the formation of cationic and anionic vacancies in the MF catalyst, as well as promoting the redox and basic properties of the system.

## Keywords

Ethanol; isobutene; physical mixtures;  $\text{In}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2$ ; catalytic conversion

# Sumário

Lista de figuras	11
Lista de tabelas	15
1 Introdução	16
2 Revisão bibliográfica	20
2.1. Etanol: características e produção	20
2.2. Etanol como matéria-prima para a Indústria Química	21
2.3. O etanol: pesquisas e aplicações na catálise	22
2.4. Isobuteno: características e aplicações	23
2.5. Obtenção industrial do isobuteno	25
2.5.1. A síntese de isobuteno a partir de acetona e etanol: produção de isobuteno em pesquisas	26
2.6. $\text{In}_2\text{O}_3$ : características e estruturas	32
2.6.1. Aplicação do $\text{In}_2\text{O}_3$ e derivados como catalisador heterogêneo	34
2.6.2. $\text{ZrO}_2$ : características e estruturas	36
2.6.3. Aplicação da $\text{ZrO}_2$ na catálise	37
2.7. Catalisadores de $\text{In}_2\text{O}_3$ e $\text{ZrO}_2$	39
2.8. Mistura física	42
2.9. Observações finais acerca de catalisadores de $\text{In}_2\text{O}_3$ e $\text{ZrO}_2$	44
3 Objetivos	46
3.1. Objetivo Geral	46
3.2. Objetivos Específicos	46
4 Materiais e Métodos	47
4.1. Síntese dos catalisadores	47

4.1.1. Tratamento do suporte <i>m</i> -ZrO <sub>2</sub>	47
4.1.2. Síntese do In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> por precipitação	48
4.1.3. Preparo do catalisador por mistura física	48
4.1.4. Preparo do catalisador por precipitação-deposição	48
4.1.5. Preparo do catalisador por impregnação úmida	49
4.2. Testes catalíticos	50
4.2.1. Testes catalíticos em único leito	51
4.2.2. Testes catalíticos em duplo leito	52
4.2.3. Testes catalíticos em isoconversão	52
4.3. Caracterizações	53
4.3.1. Fisissorção de N <sub>2</sub> (BET) e análise de distribuição de poros	53
4.3.2. Temperatura programada de dessorção do CO (TPD-CO)	53
4.3.3. Temperatura programada de dessorção do isopropanol (TPD-iso)	53
4.3.4. Temperatura programada de dessorção de etanol (TPD- etanol) e temperatura programada de dessorção de acetona (TPD- acetona)	54
4.3.5. Temperatura programada de dessorção de CO <sub>2</sub> (TPD-CO <sub>2</sub> )	55
4.3.6. Temperatura programada de redução- H <sub>2</sub> (TPR-H <sub>2</sub> )	55
4.3.7. Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS, <i>X-ray photoelectron spectroscopy</i> )	56
4.3.8. Difração de raios-X (DRX) e o método de refinamento de Rietveld	56
4.3.9. Ressonância paramagnética de elétrons (EPR, <i>electron paramagnetic resonance</i> )	56
4.3.10. Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier com adsorção/dessorção de piridina	57
5 Resultados	58
5.1. Catalisadores a base de In e Zr na reação de obtenção do isobuteno a partir do etanol	58
5.1.1. Desempenho dos óxidos puros e da mistura física na conversão do etanol em testes catalíticos de isoconversão	60
5.1.2. Temperatura programada de dessorção de Etanol (TPD-etanol)	62

5.1.3. Temperatura programada de dessorção da acetona (TPD-acetona)	64
5.2. Propriedades texturais dos catalisadores MF, In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e ZrO <sub>2</sub>	65
5.2.1. Medida de área específica, isotermas de fisissorção e distribuição de tamanho de poros (BJH)	65
5.3. Investigação das propriedades ácido-base dos catalisadores selecionados e a competição entre as reações de desidratação/desidrogenação de álcoois via TPD de isopropanol	67
5.3.1. Análise espectroscópica na região do Infravermelho empregando a piridina como molécula sonda	68
5.3.2. Temperatura programada de dessorção do CO <sub>2</sub> (TPD-CO <sub>2</sub> )	70
5.3.3. Temperatura programada de dessorção do isopropanol (TPD-isopropanol)	72
5.4. Propriedades redox dos catalisadores	74
5.4.1. Ressonância Eletrônica Paramagnética (EPR)	75
5.4.2. Temperatura programada de dessorção do CO (TPD-CO)	76
5.4.3. Redução a temperatura programada (TPR-H <sub>2</sub> )	78
5.5. Espectroscopia de Fotoelétrons Induzidos por Raios-X (XPS)	80
5.6. Difração de Raios-X e Refinamento de Rietveld.	82
6 Discussão	86
7 Conclusão	90
8 Sugestões para trabalhos futuros	91
9 Referências bibliográficas	92
Anexo A: Curvas experimentais e deconvoluções para cálculo quantitativo da análise de TPD-CO <sub>2</sub> para os catalisadores In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , ZrO <sub>2</sub> e MF.	103

## Lista de figuras

Figura 1 – Produção global de etanol combustível no mundo. ....	20
Figura 2 – Produtos obtidos de conversões catalíticas do etanol. ....	21
Figura 3 – Estrutura 3D do isobuteno. Adaptado de: (NATIONAL CENTER FOR BIOTECHNOLOGY INFORMATION, 2019) .....	23
Figura 4 – Reações envolvidas nas aplicações do isobuteno. Adaptado de: (VAN LEEUWEN <i>et al.</i> , 2012) .....	24
Figura 5 – Esquema de obtenção de isobutileno como co-produto (mistura C4) a partir do craqueamento da nafta. Disponível em: <a href="https://refining.metrohmusa.com/process-improvement/ethylene-cracking/">https://refining.metrohmusa.com/process-improvement/ethylene-cracking/</a> .....	25
Figura 6 – Comparação entre produção dos “ <i>building blocks</i> ” a partir da nafta e do etano. Adaptado de: (BRUIJNINCX; WECKHUYSEN, 2013) .....	26
Figura 7 – Reações em série para obtenção de isobuteno a partir de acetona. Adaptado de: (CRUZ-CABEZA <i>et al.</i> , 2012) .....	27
Figura 8 – Uma rota de obtenção de isobuteno a partir da acetona usando catalisadores ácidos sólidos. Adaptado de: (TAGO <i>et al.</i> , 2011) .....	27
Figura 9 – Mecanismo proposto para obtenção de isobuteno a partir de etanol empregando catalisadores do tipo $Zn_xZr_yO_z$ . Adaptado de: (SMITH <i>et al.</i> , 2016) .....	29
Figura 10 – Representação das espécies envolvidas na síntese do isobuteno a partir do etanol. As setas em rosa representam as reações que são suprimidas com o controle dos sítios ácidos e básicos do catalisador. As setas em verde mostram as principais etapas da reação. Adaptado de: (SUN <i>et al.</i> , 2011) .....	30
Figura 11 – Mecanismo de reação para a formação de isobuteno a partir de etanol usando catalisadores de $In_2O_3/ZrO_2$ . Adaptado de: (ZONETTI <i>et al.</i> , 2019) .....	31

Figura 12 – (a) Esquema da estrutura CCC- $\text{In}_2\text{O}_3$ ; (b) Representação dos sítios 8b em uma célula unitária; (c) Representação do sítio 24d. Adaptado de: (LIU <i>et al.</i> , 2015) .....	33
Figura 13 – Representação esquemática da estrutura romboédrica ( $R3c$ ) do $\text{In}_2\text{O}_3$ . Fonte: (KARAZHANOV <i>et al.</i> , 2007).....	34
Figura 14 – Imagens de FE-SEM das amostras de $\text{In}_2\text{O}_3$ demonstrando a variação do tamanho das partículas em diferentes temperaturas de calcinação: (a) $500^\circ\text{C}$ , (b) $600^\circ\text{C}$ , (c) $900^\circ\text{C}$ e (d) $1000^\circ\text{C}$ . Fonte: (TAKAHASHI <i>et al.</i> , 2010).....	35
Figura 15 – Estruturas cristalinas da $\text{ZrO}_2$ : (a) monoclinica; (b) tetragonal; (c) cúbica. Fonte: (TERKI <i>et al.</i> , 2006) .....	37
Figura 16 – Mecanismo para a síntese da ciclopentanona empregando $\text{Cu/ZrO}_2$ como catalisadores. Fonte: (ZHANG <i>et al.</i> , 2018b) .....	39
Figura 17 – Imagens HRTEM do $\text{In}_2\text{O}_3$ puro (a) e da mistura de óxidos em diferentes razões de In:Zr: (b) In:Zr (16:1), (c) In:Zr (4:1) e (d) In:Zr (1:1). Fonte: (DANG <i>et al.</i> , 2018).....	40
Figura 18 – Formação de vacâncias de oxigênio na superfície (110) do $\text{In}_2\text{O}_3$ e efeito da dopagem com $\text{ZrO}_2$ : (a) Vista lateral (imagem superior) e vista superior (imagem inferior) da estrutura otimizada da superfície (110) $\text{In}_2\text{O}_3$ ; (b) formação de vacância de oxigênio sem a dopagem; (c) Vista lateral (imagem superior) e vista superior da estrutura otimizada da superfície (110) $\text{In}_2\text{O}_3$ após dopagem com Zr; (d) formação de vacâncias de oxigênio após a dopagem. Fonte: (ZHANG; DOU; YU, 2018).....	41
Figura 19 – Seletividades das misturas físicas de ACZ com diferentes catalisadores ácidos (HZSM-5, S-ZRO2, Alumina-C e Alumina-D). O ACZ puro foi apresentado como referência. Adaptado de: (RAMOS <i>et al.</i> , 2005).....	43
Figura 20 – Mecanismo de formação do propeno a partir do etanol. Fonte: (MATHEUS <i>et al.</i> , 2018) .....	43
Figura 21 – Estrutura da superfície (111) do $\text{In}_2\text{O}_3$ : (a) vista superior; (b) vista lateral. Os átomos de índio são apresentados em azul, oxigênio em verde, o elemento reativo adicionado (ferro)	

em roxo e os <i>adatoms</i> em amarelo. Na figura (b) a condição da extrema esquerda reflete a formação do <i>adatom</i> em ambiente redutor. Fonte: (WAGNER <i>et al.</i> , 2016).....	45
Figura 22 – Esquema de preparo do catalisador PD.....	49
Figura 23 – Unidade catalítica. (1) Cromatógrafo; (2) Bloco de aquecimento e válvulas para controle; (3) Forno.....	50
Figura 24 – Esquema simplificado da metodologia utilizada nos testes catalíticos.....	51
Figura 25 – Esquema representado os dois casos de duplo leito utilizados nos testes catalíticos.....	52
Figura 26 – reação de decomposição do isopropanol.....	54
Figura 27 – Desempenho dos catalisadores no teste catalítico em um único leito, à 450°C, 100mg, composição da mistura gasosa de N <sub>2</sub> :H <sub>2</sub> O:C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH = 91:8:1% vol., e vazão 40mLmin <sup>-1</sup> .....	59
Figura 28 – Desempenho dos catalisadores no teste catalítico em leito duplo, à 450°C, 100mg (7,3mg de In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e 94,7mg de ZrO <sub>2</sub> ), composição da mistura gasosa de N <sub>2</sub> :H <sub>2</sub> O:C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH=91:8:1% vol., e vazão 40mLmin <sup>-1</sup> .....	59
Figura 29 – Desempenho dos catalisadores em testes de isoconversão (65%) a 400°C, na reação de conversão do etanol com uma mistura de gases de composição N <sub>2</sub> :H <sub>2</sub> O:C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH=91:8:1% vol, com diferentes valores de velocidade espacial.....	61
Figura 30 – TPD-etanol dos catalisadores ZrO <sub>2</sub> e MF.....	63
Figura 31 – TPD-acetona dos catalisadores MF e ZrO <sub>2</sub> .....	65
Figura 32 – Isotermas de adsorção/dessorção de N <sub>2</sub> dos catalisadores In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , ZrO <sub>2</sub> e MF.....	66
Figura 33 – distribuição de diâmetro de poros para os catalisadores In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , ZrO <sub>2</sub> e MF.....	67
Figura 34 – Espectros de infravermelho após dessorção de piridina a 25°C para os catalisadores In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , ZrO <sub>2</sub> e MF.....	68
Figura 35 – Espectros de TPD-CO <sub>2</sub> para os catalisadores In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , ZrO <sub>2</sub> e MF.....	70
Figura 36 – TPD-Isopropanol: espectros do propeno (m/z=41) e espectros da acetona (m/z=43).....	73

Figura 37 – Espectro de EPR para as amostras ZrO <sub>2</sub> e MF reduzidas e oxidadas. ....	75
Figura 38 – Espectros de TPD-CO (m/z=44, CO <sub>2</sub> ) para os catalisadores MF e ZrO <sub>2</sub> .....	77
Figura 39 – Espectro de TPR-H <sub>2</sub> para os catalisadores MF e In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	79
Figura 40 – Espectros de XPS da região In 3d na In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e na MF .....	80
Figura 41 – Espectros de XPS da região Zr 3d para os catalisadores ZrO <sub>2</sub> e MF .....	81
Figura 42 – Espectros da região O 1s para os catalisadores In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , ZrO <sub>2</sub> e MF .....	81
Figura 43 – Difractogramas dos catalisadores MF, ZrO <sub>2</sub> e In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	83

## Lista de tabelas

Tabela 1 – Resumo das amostras.....	47
Tabela 2 – Valores de massa, vazão e velocidade espacial dos catalisadores utilizados em testes de isoconversão (65%) a 400°C .....	61
Tabela 3 – Área superficial dos catalisadores obtidas pelo método BET e tamanho médio dos poros. ....	65
Tabela 4 – Quantidade estimada de sítios ácidos de Lewis na superfície dos catalisadores MF e ZrO <sub>2</sub> , considerando a banda em 1603 cm <sup>-1</sup> .....	69
Tabela 5 – Número de sítios básicos para os catalisadores In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , ZrO <sub>2</sub> e MF .....	71
Tabela 6 – Área total dos picos obtidos na análise de EPR .....	76
Tabela 7 – Consumo de H <sub>2</sub> experimental verificado para os catalisadores In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e MF no TPR-H <sub>2</sub> .....	80
Tabela 8 – Energias de ligação obtidas por XPS para as regiões In 3d, Zr 3d e razão In/Zr na superfície do catalisador MF. ....	82
Tabela 9 – Resultados obtidos através do refinamento de Rietveld para os catalisadores In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , ZrO <sub>2</sub> e MF .....	84

# 1 Introdução

Nos últimos anos, a crescente preocupação com o meio ambiente e a necessidade de reduzir a dependência de matérias-primas fósseis para a obtenção de combustíveis e outros compostos químicos de importância na Indústria têm impulsionado o desenvolvimento de processos alternativos e com foco na sustentabilidade. (DAGLE *et al.*, 2016)

O etanol é considerado uma matéria-prima renovável, que pode ser obtido a partir do processamento de diferentes biomassas. Ele pode ser classificado como de primeira geração (1G), segunda geração (2G) ou terceira geração (3G). Essa classificação está associada ao tipo de biomassa utilizada em sua produção, sendo etanol 1G aquele obtido pelo processamento de açúcares e amido, 2G produzido a partir de biomassa lignocelulósica e 3G obtido a partir de algas (ZABED *et al.*, 2017).

A produção industrial do etanol no Brasil foi iniciada no início do Século XX. Entretanto, a partir da década de 70, devido ao Programa Nacional do Álcool, o Proálcool ocorreu um enorme crescimento na geração deste álcool. O citado programa teve por objetivo reduzir a dependência do petróleo e estimular a produção em larga escala do etanol, sugerindo este como uma alternativa à gasolina (LEITE; CORTEZ, 2008; SANTOS, 2016). Embora a produção tenha passado por períodos de baixo crescimento, atualmente, o Brasil se destaca como o segundo maior produtor no mundo, atrás apenas dos EUA. (KOEHLER *et al.*, 2019)

De acordo com a literatura, o setor de combustíveis é o que mais demanda etanol no Brasil, sendo este álcool usado na sua forma anidra, adicionada à gasolina, ou hidratada, usada diretamente nos motores a combustão (SANTOS, 2016). Recentemente, a futura inserção de carros elétricos no país tem gerado um desconforto por parte das indústrias sucroalcooleiras. Isso, pois, existe uma possibilidade real de que os motores elétricos substituam - ainda que lentamente, os automóveis com motores à combustão, o que poderia diminuir a demanda desse

“combustível verde” no setor automotivo. Diante disso, novas aplicações para este álcool têm sido buscadas.

No que tange às suas aplicações, além de combustível, o etanol tem sido apontado como uma matéria prima alternativa usada na conversão catalítica para diversos compostos, com especial destaque para as olefinas como o propeno, butadieno e isobuteno. (IWAMOTO; MIZUNO; TANAKA, 2013; JANSSENS *et al.*, 2015; LIU *et al.*, 2017). É válido destacar que, quando a produção de etanol ocorre a partir de biomassa, como por exemplo o milho e a cana de açúcar, as emissões de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) podem ser compensadas pela absorção desse óxido na biomassa. Isso pode contribuir para uma redução na emissão de gases do efeito estufa (MEKONNEN *et al.*, 2018), quando comparado às fontes fósseis, reforçando assim, o caráter sustentável no uso desse álcool como uma matéria prima para a obtenção de compostos, como por exemplo, as olefinas.

Este estudo tem foco no isobuteno, que é uma olefina importante para a Indústria Química, comumente utilizada como intermediária para a síntese de diversos produtos tais como polímeros e aditivos de combustíveis. (KAUR; SANGAL, 2017; SUSHKEVICH; ORDOMSKY; IVANOVA, 2012). A principal forma de obtenção industrial desse hidrocarboneto é como um coproduto formado a partir do craqueamento da nafta. Atualmente, essa matéria-prima vem sendo substituída por gás de xisto e gás natural. Este fato impacta a geração de compostos C<sub>4</sub> (hidrocarbonetos compostos por quatro carbonos em sua estrutura), incluindo o isobuteno. Contudo, para atender à demanda de isobuteno e responder à necessidade de uma produção sustentável, novos estudos têm sugerido a síntese deste composto a partir da conversão catalítica do ácido acético, acetona e etanol, embora nenhum deles ainda tenham sido usados em escala industrial. (CRISCI *et al.*, 2014; KONNO *et al.*, 2014; LIU *et al.*, 2017).

Em relação às pesquisas envolvendo a produção de isobuteno a partir do etanol, cujo assunto norteia este estudo, o catalisador mais amplamente empregado é um óxido misto de zinco e zircônio, Zn<sub>x</sub>ZrO<sub>x</sub>, o qual tem apresentado uma elevada conversão do etanol, associada a uma seletividade acima de 70% (LIU *et al.*, 2013). No entanto, os catalisadores de In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e ZrO<sub>2</sub> têm atraído a atenção e demonstrado características interessantes para serem usados nesta reação. O estudo destes na síntese de isobuteno ainda é pouco explorado, contudo, é válido ressaltar que a

atividade de catalisadores do tipo  $\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$  já vem sendo demonstrada para a obtenção de outras olefinas a partir do metanol (GAO; JIA; LIU, 2017).

Em 2016, Martin e colaboradores foram um dos pioneiros no estudo de catalisadores de  $\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$  na síntese de  $\text{CH}_3\text{OH}$ . No intuito de melhorarem o desempenho catalítico dos catalisadores de  $\text{In}_2\text{O}_3$  na reação estudada sob condições industriais, bem como obter um catalisador que apresentasse uma melhor dispersão da fase ativa e melhor resistência à sinterização, eles utilizaram o  $\text{ZrO}_2$  como suporte para o  $\text{In}_2\text{O}_3$ . Eles verificaram que a utilização do  $\text{ZrO}_2$  foi capaz de aumentar a quantidade de vacâncias de oxigênio no sistema. Além disso, observaram que o  $\text{ZrO}_2$  exerce um importante papel na prevenção da sinterização da fase de  $\text{In}_2\text{O}_3$ . Sobretudo, obtiveram ainda uma seletividade de 99,8% para a formação do metanol e, com seus resultados, abriram caminho para a exploração desse catalisador em outros processos. (MARTIN *et al.*, 2016a)

Experimentos recentes mostraram que uma mistura física  $\text{In}_2\text{O}_3+\text{ZrO}_2$  apresenta o mesmo desempenho dos catalisadores impregnados do tipo  $\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$  estudados recentemente na síntese de isobuteno a partir do etanol (ZONETTI *et al.*, 2019). Dessa forma, esse estudo emerge de forma a explorar as propriedades desse catalisador utilizando um método de preparo mais simples (mistura física), além de buscar favorecer a compreensão das etapas envolvidas na formação do isobuteno a partir do etanol. Sendo assim, o objetivo principal desse estudo consiste em investigar uma mistura física de  $\text{In}_2\text{O}_3+\text{ZrO}_2$  como catalisador na síntese do isobuteno a partir do etanol, buscando explicar a interação  $\text{In}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  bem como colaborar na descrição das etapas desta reação quando este tipo de catalisador é empregado. Para isso, serão empregadas técnicas de caracterização de superfície e de *bulk*, além de testes catalíticos.

A presente pesquisa está dividida em cinco capítulos. No Capítulo 2 é apresentada uma revisão de literatura abordando os seguintes tópicos: o etanol, sua produção e aplicações; isobuteno: características, aplicações, produção industrial e em pesquisas; catalisadores de  $\text{In}_2\text{O}_3$  e  $\text{ZrO}_2$  e, finalmente, o emprego de misturas físicas na catálise. No Capítulo 3 é detalhada a metodologia adotada tanto no preparo dos materiais, quanto nas caracterizações e testes catalíticos. No capítulo 4 são exibidos os resultados obtidos em cada método adotado e uma discussão demonstrando a complementaridade das técnicas. No capítulo 5 é apresentada uma

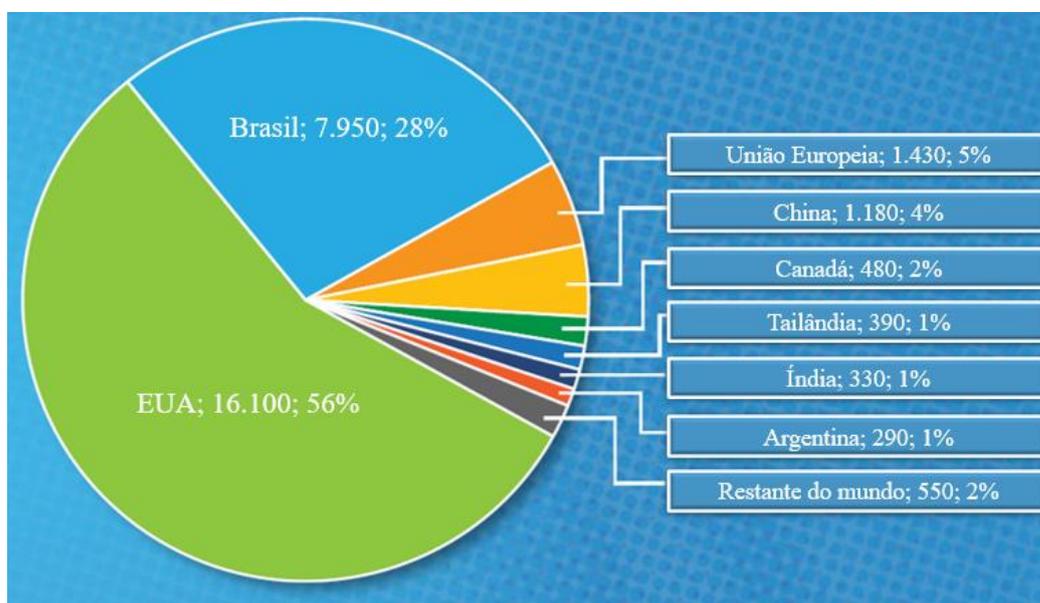
conclusão baseada nos resultados obtidos e na discussão dos resultados. Por fim, no Capítulo 6 são apontadas algumas sugestões e perspectivas para os trabalhos futuros e continuação do projeto.

## 2 Revisão bibliográfica

### 2.1. Etanol: características e produção

O etanol (ou álcool etílico) é um álcool secundário, de forma molecular  $C_2H_6O$ , que pode ser produzido de forma renovável a partir de matérias primas como a cana de açúcar e milho. Quando obtido por meio dessas fontes, é também chamado de bioetanol. (MANOCHIO *et al.*, 2017)

Atualmente, o Brasil se destaca como o segundo maior produtor de etanol no mundo, o que corresponde a 28% da produção de etanol combustível, atrás apenas dos Estados Unidos, que produz 56% do global de etanol, conforme ilustra a Figura 1.



**Figura 1 – Produção global de etanol combustível no mundo.**  
Adaptado de: (KOEHLER *et al.*, 2019).

É válido destacar que, diferentemente do etanol americano, o qual é obtido a partir do milho, o etanol brasileiro é produzido principalmente a partir de um processo de fermentação da cana de açúcar, na qual a sacarose presente nessa

biomassa é hidrolisada e, por fim, fermentada para a obtenção do álcool e outros co-produtos, como  $\text{CO}_2$  e biomassa. (DE SOUZA DIAS *et al.*, 2015)

## 2.2. Etanol como matéria-prima para a Indústria Química

Em virtude de poder ser sustentável e com o crescente desenvolvimento na conversão catalítica do etanol através de diferentes reações químicas, esse álcool tem sido apontado como um dos principais substituintes para combustíveis fósseis, bem como um precursor para obtenção de importantes compostos empregados na indústria química, tais como, propileno, acetona e isobuteno (POSADA *et al.*, 2013; RODRIGUES *et al.*, 2013; TAKAHASHI *et al.*, 2012). Os principais produtos obtidos de reações catalíticas a partir do etanol são apresentados na Figura 2. Sobre este álcool destaca-se ainda o fato de ser considerado uma molécula plataforma diferenciada pois, a partir dela são obtidos compostos exatamente iguais aos gerados por processos petroquímicos, ou seja, produtos ou intermediários “drop in”. Além disso, grande parte destes compostos são obtidos em uma única etapa reacional através do emprego de catalisadores multifuncionais.

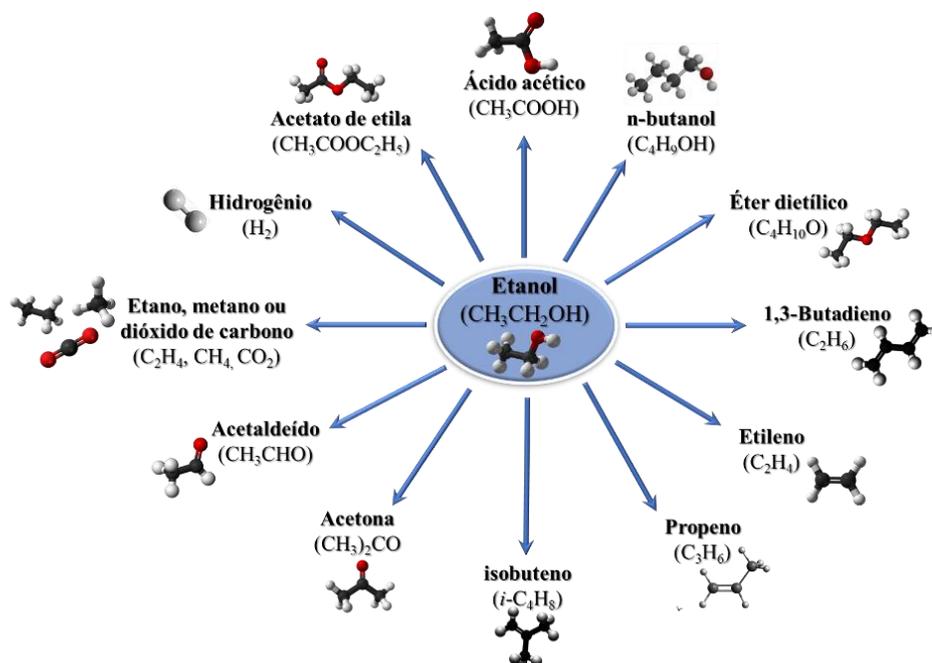


Figura 2 – Produtos obtidos de conversões catalíticas do etanol.  
Adaptado de: (POSADA *et al.*, 2013)

### 2.3. O etanol: pesquisas e aplicações na catálise

Os processos envolvendo o uso do etanol como matéria prima para a produção de intermediários “*drop in*” têm sido bem explorados na catálise. Alguns autores, como Silva-Calpa e colaboradores (2017) investiram na síntese de acetona a partir do etanol. Para isso, eles empregaram catalisadores do tipo  $Zn_xZr_{1-x}O_{2-y}$ , usando a *m*-ZrO<sub>2</sub> como referência. Nessa pesquisa, foi observado que a adição de Zn na *m*-ZrO<sub>2</sub> foi fundamental para a criação de sítios ativos no catalisador, sem alterar as propriedades deles. Além disso, dos catalisadores obtidos, o catalisador com 0,7% em peso de Zn foi o mais ativo, demonstrando que o maior teor de Zn aumentava a atividade do catalisador nessa síntese. Com o uso desses catalisadores, além da acetona, foi verificado também a produção de eteno, isobuteno e acetaldeído, sendo esse último considerado um intermediário da síntese da acetona. Os resultados obtidos por esse estudo validam o etanol como uma matéria-prima significativa para produção de acetona, conforme já demonstrado ao longo dos anos (IWAMOTO, 2015; RODRIGUES *et al.*, 2013; SILVA-CALPA *et al.*, 2017).

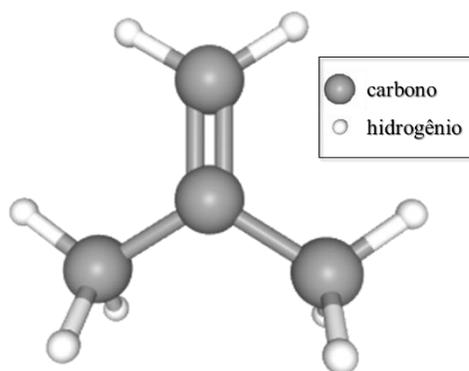
No mesmo ano, Xia e colaboradores (2017), estudaram a conversão do etanol para propileno utilizando diferentes catalisadores de ZrO<sub>2</sub>. A rota química sugerida por eles indica o acetaldeído e acetona como intermediários para síntese de propileno, e a produção de etileno como um produto de uma reação paralela. Com os catalisadores empregados foi possível obter um rendimento máximo de 40,2% de propileno (XIA *et al.*, 2017), indicando não apenas uma considerável atividade do catalisador, mas também a efetividade do etanol como matéria prima para síntese de hidrocarbonetos insaturados.

No ano seguinte, a pesquisa de Chagas e colaboradores (2018) teve o foco na obtenção de outro hidrocarboneto, o 1,3-butadieno, um composto químico frequentemente usado na síntese de polímeros destinados ao setor automobilístico (JANSSENS *et al.*, 2015). Nessa pesquisa, o butadieno pode ser obtido a partir de uma série de complexas reações, com uma conversão máxima próxima de 83% de etanol e uma seletividade de 33% para o butadieno, empregando catalisadores de *t*-ZrO<sub>2</sub> dopados com prata (*t*-AgZrO<sub>2</sub>) a 400°C (em pressão atmosférica) (CHAGAS *et al.*, 2018).

Dessa forma, tais pesquisas destacam o papel do etanol como uma “molécula plataforma” e demonstram o potencial desse álcool para a produção de hidrocarbonetos e outros produtos orgânicos de importância na Indústria. Além disso, como a síntese de conversão direta do etanol para isobuteno é ainda pouco estudada, esses estudos servem de base para um melhor entendimento dessa reação, bem como fornecem informações essenciais para a síntese e aperfeiçoamento de novos catalisadores empregando outros óxidos, como o  $\text{In}_2\text{O}_3$  (DANG *et al.*, 2018) para a obtenção desta olefina.

#### 2.4. Isobuteno: características e aplicações

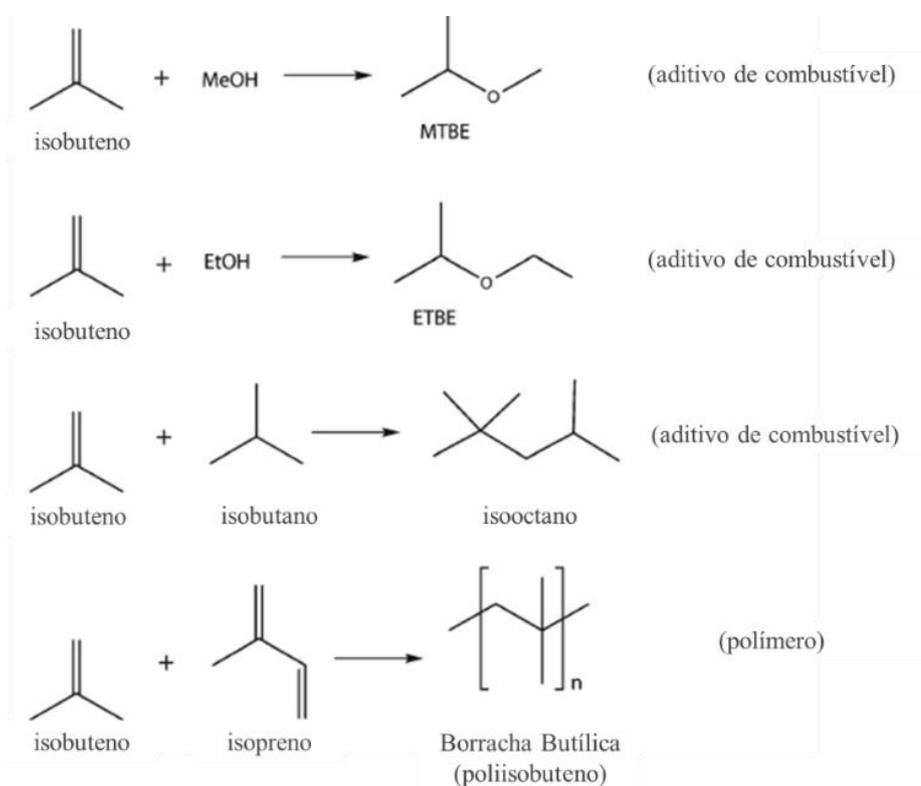
O isobuteno, também denominado de isobutileno ou 2-metilpropeno ou 2-metilpropileno, é um hidrocarboneto insaturado, de cadeia ramificada, que apresenta quatro carbonos em sua estrutura. Sua fórmula molecular é dada por  $\text{C}_4\text{H}_8$  (ou  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ), cuja estrutura pode ser verificada na Figura 3. (NATIONAL CENTER FOR BIOTECHNOLOGY INFORMATION, 2019). Esse hidrocarboneto é um gás inflamável, incolor, inodoro e que pode ser utilizado em diferentes processos químicos.



**Figura 3 – Estrutura 3D do isobuteno. Adaptado de: (NATIONAL CENTER FOR BIOTECHNOLOGY INFORMATION, 2019)**

O isobuteno é um importante hidrocarboneto na Indústria Química, sendo comumente empregado como um intermediário na produção de diferentes produtos. Uma das principais aplicações desse composto é na síntese da borracha butílica (ou poliisobuteno) a partir de uma reação de polimerização com o isopreno (ULITIN; TERESHCHENKO, 2015).

Além disso, as reações do isobuteno com metanol ou etanol, pode produzir os compostos éter metil-terc-butílico (MTBE) ou etil terc-butil-éter (ETBE), respectivamente, comumente empregados como solventes e aditivos de combustíveis (BIELAŃSKI *et al.*, 2005; WANG *et al.*, 2008). Destaca-se ainda na produção de isooctano, um outro tipo de aditivo que visa aumentar a octanagem da gasolina, o qual pode ser obtido ou a partir de uma alquilação direta com butanos ou por uma reação de dimerização do isobuteno (MALAIKA *et al.*, 2018). A Figura 4 exibe, de uma forma simplificada, as principais reações envolvidas para a obtenção de cada um desses produtos.



**Figura 4 – Reações envolvidas nas aplicações do isobuteno. Adaptado de: (VAN LEEUWEN *et al.*, 2012)**

A aplicação do isobuteno como uma matéria prima não é restrita apenas à produção de borracha e de aditivos de combustíveis, mas deve ser citada também a produção de antioxidantes sintéticos, obtidos a partir da reação com o p-cresol, e na síntese de precursores de plásticos, como o ácido metacrílico.

## 2.5. Obtenção industrial do isobuteno

Desde o início dos anos setenta, o isobuteno é tradicionalmente obtido a partir do craqueamento da nafta (WHITE, 2007). Nesse processo, a nafta, proveniente do craqueamento do óleo cru, é submetida a basicamente três etapas: pirólise, compressão e separação dos produtos. Na primeira etapa, a nafta é pré-aquecida a aproximadamente 650°C e passa por um processo de pirólise em temperaturas na faixa de 750-900°C. Dessa etapa se obtêm uma fração líquida rica em aromáticos, que é extraída, e uma fração gasosa, que é então resfriada e comprimida. Parte do vapor empregado para a diluição nesse processo de resfriamento é reciclado, enquanto que a fração gasosa de interesse segue para torres de fracionamento, onde ocorre a separação dos produtos obtidos (REN; PATEL; BLOK, 2006). Dentre esses produtos têm-se o etileno, propano, propeno e uma mistura gasosa de olefinas contendo quatro carbonos (mistura C4), entre elas, butadieno e isobuteno. Dessa forma, o isobuteno é obtido como um co-produto. Esse processo descrito é demonstrado esquematicamente na Figura 5.

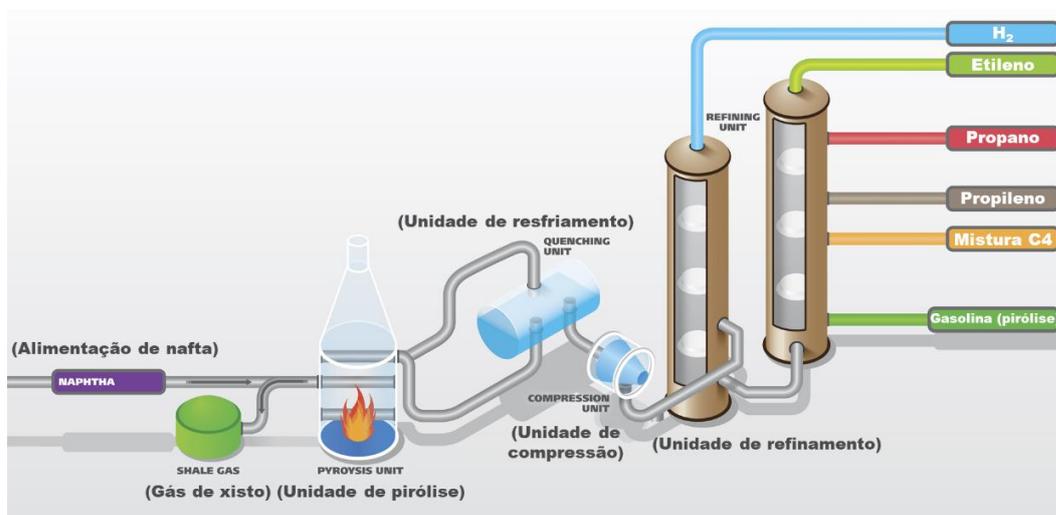
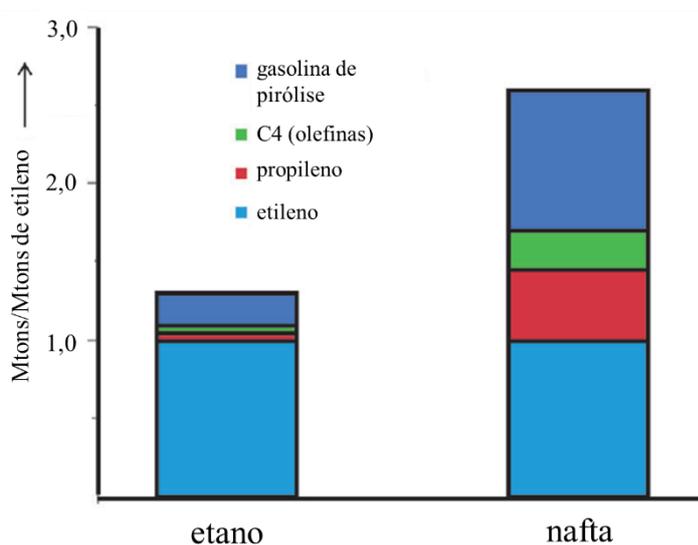


Figura 5 – Esquema de obtenção de isobuteno como co-produto (mistura C4) a partir do craqueamento da nafta. Disponível em: <https://refining.metrohmusa.com/process-improvement/ethylene-cracking/>

Nos últimos anos, uma das problemáticas enfrentadas na produção industrial de isobuteno pode ser associada à substituição da nafta por matérias primas mais leves como o gás de xisto e o gás natural. Esses compostos são mais leves do que a nafta, levando a uma drástica redução na produção de olefinas (C4), propeno e

aromáticos. Na Figura 6 é apresentada uma comparação na produção desses compostos com duas diferentes matérias-primas: a nafta e o etano, sendo este último um derivado do gás de xisto.



**Figura 6 – Comparação entre produção dos “building blocks” a partir da nafta e do etano.**  
Adaptado de: (BRUIJNINCX; WECKHUYSEN, 2013)

Com isso, fica evidente a necessidade de serem adotadas novas alternativas para a produção destes “building blocks”, criando uma oportunidade para o desenvolvimento de processos, como por exemplo a conversão catalítica de acetona e de etanol para a produção de olefinas, como o isobuteno.

### **2.5.1. A síntese de isobuteno a partir de acetona e etanol: produção de isobuteno em pesquisas**

#### **2.5.1.1. A síntese de isobuteno a partir de acetona**

Nas últimas décadas, processos alternativos para a obtenção do isobuteno vêm sendo estudados e, nesse contexto, alguns autores têm sugerido a obtenção do isobuteno a partir da acetona através de uma série de reações. Uma das rotas sugeridas envolve, primeiramente, uma condensação aldólica, seguida por uma quebra da molécula de diacetona álcool formada, gerando ácido acético como um coproduto, conforme apresentada na Figura 7. (CRUZ-CABEZA *et al.*, 2012; VELOSO; MONTEIRO; SOUSA-AGUIAR, 1994).

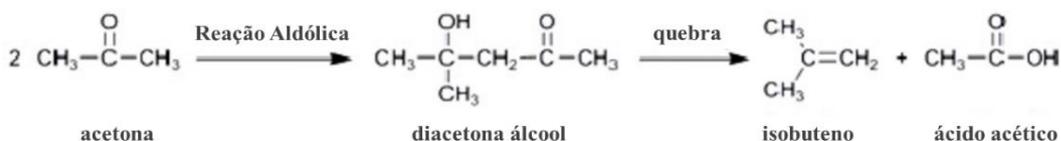


Figura 7 – Reações em série para obtenção de isobuteno a partir de acetona. Adaptado de: (CRUZ-CABEZA *et al.*, 2012)

Uma outra rota alternativa considera o uso de catalisadores sólidos ácidos do tipo zeólitas. Ela sugere a desidratação da diacetona álcool formada pela condensação aldólica da acetona, gerando um óxido de mesitila, o qual sofre uma decomposição, originando o isobuteno. (HERRMANN; IGLESIA, 2018; TAGO *et al.*, 2011). Essa rota alternativa é ilustrada na Figura 8.

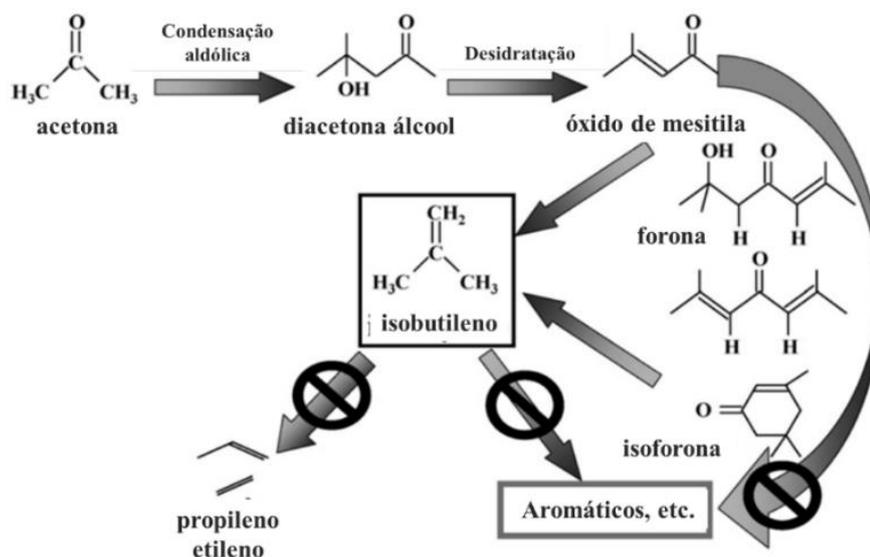


Figura 8 – Uma rota de obtenção de isobuteno a partir da acetona usando catalisadores ácidos sólidos. Adaptado de: (TAGO *et al.*, 2011)

Para esse processo, diferentes tipos de zeólitas têm sido avaliadas como possíveis catalisadores, dentre elas as do tipo BEA, ZSM-5 e  $\beta$ . Segundo Tago e colaboradores (2011), zeólitas BEA foram obtidas através do método de troca iônica empregando metais alcalinos (Na, K, Rb e Cs), no intuito de controlar a força ácida desses catalisadores. Foi verificado que o controle da acidez da zeólita seria um fator importante para o aumento no rendimento de isobuteno e a inibição da formação do coque durante o processo. Além disso, as zeólitas obtidas apresentaram uma atividade estável através do curso da reação, demonstrando um

rendimento máximo de 55% para o isobuteno sintetizado a partir da acetona. (TAGO et al., 2011)

Em outro estudo, Tago e colaboradores (2011) investigaram a obtenção de olefinas a partir da acetona empregando zeólitas do tipo ZSM-5 de diferentes tamanhos de cristais (200nm e 2000nm) como catalisadores. Eles verificaram a diferença na estabilidade e na atividade catalítica desses materiais nos diferentes tamanhos usados. As zeólitas de tamanho nanométrico apresentaram maior estabilidade e elevada atividade catalítica quando comparada as de escala macro, contudo, elas apresentaram maior seletividade para compostos aromáticos, justificada pela ocorrência de reações indesejadas na elevada área superficial. Em contrapartida, as zeólitas de maior tamanho de partícula, apresentaram maior seletividade para produção de olefinas leves, com destaque para o de isobuteno.

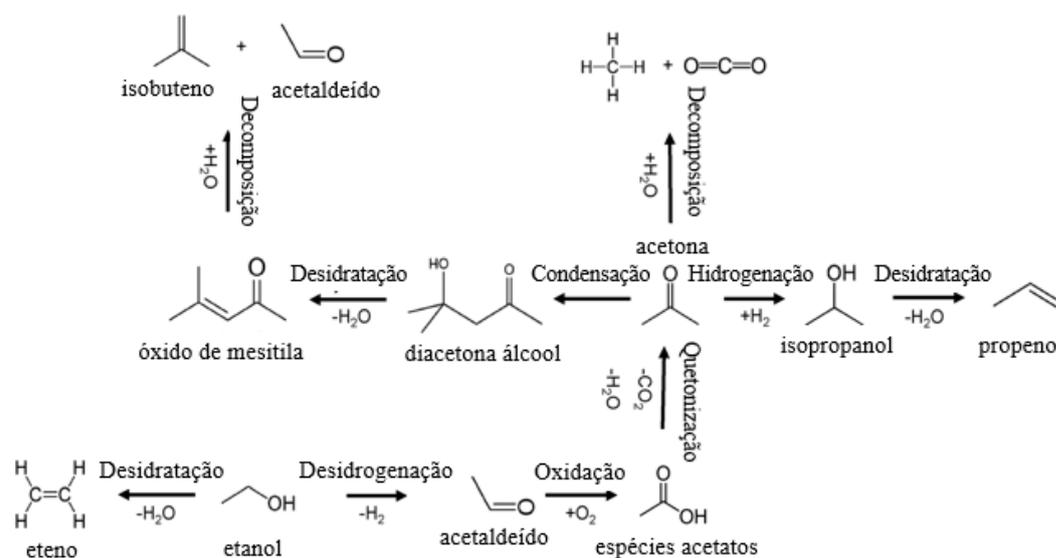
Em pesquisas posteriores, zeólitas  $\beta$  foram obtidas a partir do método de troca iônica, empregando diferentes cátions metálicos ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{Cr}^{3+}$ ) para serem avaliadas na síntese de hidrocarbonetos a partir da acetona. O método de síntese empregado resultou na redução da acidez de Brønsted e criação de novos sítios ácidos de Lewis nos catalisadores. O maior rendimento para o isobuteno foi verificado para as zeólitas Cu- $\beta$  (31,3% em peso), que exibiram também uma considerável seletividade (54%) para esse composto. (CRUZ-CABEZA *et al.*, 2012)

Como se verifica nesses estudos, a obtenção de isobuteno a partir da acetona pode ser possível a partir de processos catalíticos. Para esse caso, o uso de catalisadores do tipo zeólitas têm sido mais frequentemente estudados. Nos catalisadores, alguns fatores como o controle das propriedades ácido-base e do tamanho de partícula dos catalisadores são fundamentais para obter melhores resultados nessa reação.

#### **2.5.1.2.A síntese de isobuteno a partir de etanol**

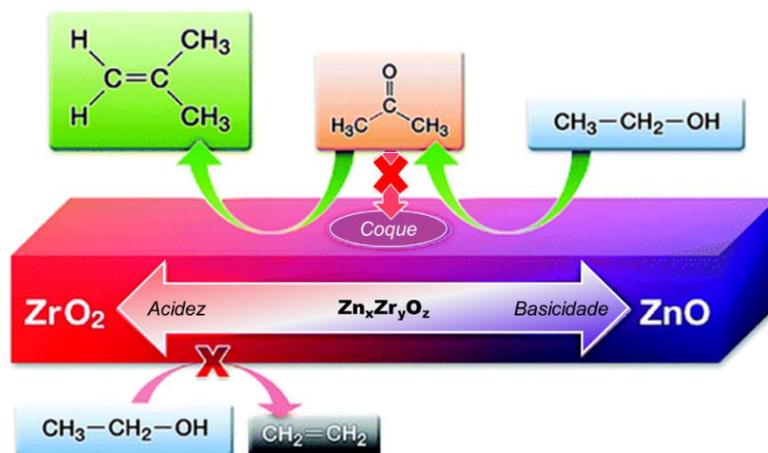
Além da acetona como uma matéria prima para formação de o isobuteno, alguns estudos têm proposto a síntese dessa olefina a partir do etanol e, nesse caso a matéria-prima é, de fato, renovável. Nesses processos, o tipo de material mais comumente empregado é composto por uma mistura de óxidos, formando

catalisadores do tipo  $Zn_xZr_yO_z$ . Para esse caso, um mecanismo proposto para a conversão do etanol para isobuteno, incluindo as possíveis reações paralelas é apresentado na Figura 9.



**Figura 9 – Mecanismo proposto para obtenção de isobuteno a partir de etanol empregando catalisadores do tipo  $Zn_xZr_yO_z$ . Adaptado de: (SMITH *et al.*, 2016)**

Entre as pesquisas que envolvem o uso desse álcool destaca-se o estudo realizado por Sun e colaboradores (2011), no qual observaram a produção de isobuteno a partir de etanol empregando catalisadores do tipo  $Zn_xZr_yO_z$ . Um rendimento de 83% de isobuteno foi obtido e isso foi possível, principalmente, devido ao balanceamento de forças ácidas e básicas e distribuição desses sítios no catalisador. Um esquema didático envolvendo as espécies envolvidas na referida síntese é apresentada na Figura 10.



**Figura 10 – Representação das espécies envolvidas na síntese do isobuteno a partir do etanol. As setas em rosa representam as reações que são suprimidas com o controle dos sítios ácidos e básicos do catalisador. As setas em verde mostram as principais etapas da reação.**  
Adaptado de: (SUN *et al.*, 2011)

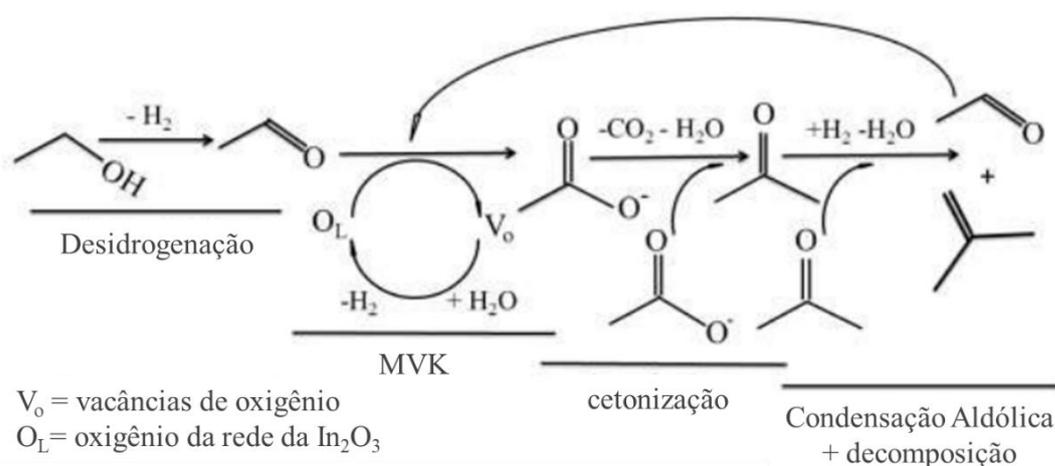
Nesse âmbito, Liu e colaboradores (2013) estudaram a conversão direta do etanol para isobuteno usando essa mistura de óxidos sob diferentes condições industriais. Um elevado rendimento de 79% para o isobuteno foi observado nos catalisadores  $Zn_1Zr_8O_{17}$  (calcinaados a  $500^\circ\text{C}$  por 20h) e a influência da força ácida dos sítios de Brönsted do catalisador sobre a reação pôde ser analisada, sendo verificado que os sítios ativos envolvidos na reação de síntese do isobuteno a partir da acetona (que surge como um intermediário na reação) eram os sítios ácidos fracos.

Nos anos seguintes, o papel da acidez da superfície dos catalisadores  $Zn_xZr_yO_z$  na conversão do etanol para isobuteno foi investigado. Nesses estudos, foi demonstrado que, embora os sítios ácidos de Brönsted desses catalisadores fossem fundamentais para a síntese do isobuteno a partir do intermediário formado (acetona), eles também estão envolvidos na ocorrência de reações secundárias indesejadas, prejudicando a seletividade do catalisador para essa olefina. Foi também verificado a importância do equilíbrio entre os pares ácido-base de Lewis, fundamental para a conversão da acetona para isobuteno e, principalmente, para a obtenção de catalisadores mais ativos e eficientes. (SUN *et al.*, 2016)

Recentemente, Zhao e colaboradores (2018) também exploraram o uso desse catalisador na síntese de isobuteno a partir do bioetanol. Contudo, o foco principal do trabalho foi investigar como os diferentes tipos de precursores de ZnO ( $Zn(NO_3)_2$ ,  $Zn(Ac)_2$  e  $ZnCl_2$ ) impregnados sobre o  $Zr(OH)_4$  afetariam as

propriedades dos catalisadores do tipo  $Zn_1Zr_{10}O_x$ . O que eles encontraram é que o uso dos diferentes precursores não afetava somente o tamanho do cristal, a fase cristalina do  $ZrO_2$  e a cristalinidade dos catalisadores, mas também o desempenho catalítico de cada um deles, principalmente em relação a seletividade para o isobuteno. Dos catalisadores obtidos, o que obteve melhores rendimentos (50% a  $450^\circ\text{C}$ ) para o isobuteno foi aquele empregando acetato de zinco ( $Zn(\text{Ac})_2$ ) como precursor. (ZHAO et al., 2018)

Recentemente, Zonetti e colaboradores (2019) estudaram um catalisador impregnado de  $\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$  no intuito de compreendê-lo melhor e avaliar sua atividade catalítica na conversão do etanol para isobuteno. Foi verificado que as interações existentes entre esses dois óxidos, além de favorecerem o surgimento de vacâncias catiônicas devido à migração do cátion  $\text{In}^{3+}$ , alteravam as propriedades redox, ácido e base dos óxidos, sendo indicadas como as principais responsáveis pelo bom desempenho observado para esse catalisador. Em relação ao mecanismo de reação, apresentado na Figura 11, foi sugerido que primeiramente ocorre a conversão do etanol para acetaldeído através de uma oxidação desidrogenativa; em seguida, acetona e  $\text{CO}_2$  são gerados a partir da condensação de espécies carboxilato (formados pela oxidação do aldeído a partir do mecanismo de Mars e Van Krevelen, MVK, no qual ocorre a abstração e consequente reposição do oxigênio da rede do catalisador) e, por fim, a partir de uma reação de condensação da acetona, é produzido o isobuteno. (ZONETTI *et al.*, 2019)



**Figura 11 – Mecanismo de reação para a formação de isobuteno a partir de etanol usando catalisadores de  $\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ . Adaptado de: (ZONETTI *et al.*, 2019)**

Portanto, esses estudos servem de base para a busca de rotas alternativas, sustentáveis e eficientes para a obtenção do isobuteno a partir de matérias primas abundantes e renováveis. É válido ressaltar o papel da catálise nesse processo, a importância do estudo das propriedades dos catalisadores empregados, como propriedades ácido-base, tamanho dos cristais e fase cristalina, bem como os diferentes métodos de preparo para a produção de catalisadores ainda mais seletivos. Por fim, pode-se ainda destacar o papel de catalisadores de  $\text{In}_2\text{O}_3$  e  $\text{ZrO}_2$  como uma nova alternativa para a obtenção de isobuteno por processos que independam de fontes fósseis.

## 2.6. $\text{In}_2\text{O}_3$ : características e estruturas

O óxido de índio é um composto inorgânico de fórmula molecular  $\text{In}_2\text{O}_3$  que, em temperatura ambiente se apresenta como um sólido de cor amarela clara, o qual é caracterizado por apresentar um elevado ponto de fusão (à pressão atmosférica).

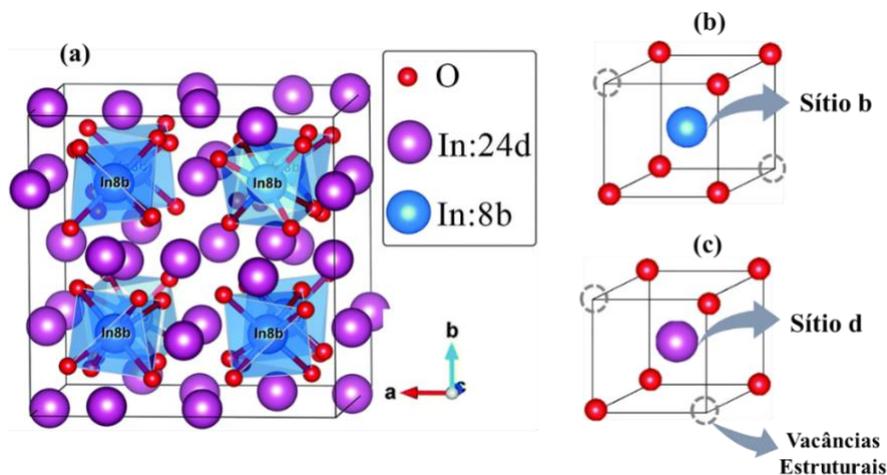
No que se refere às suas propriedades elétricas, esse óxido pode exibir três comportamentos diferentes que estão associadas à estequiometria da estrutura. Quando se encontra na forma estequiométrica ( $\text{In}_2\text{O}_3$ ) ele atua como um isolante. Contudo, com a criação de defeitos, como vacâncias de oxigênio ( $\text{In}_2\text{O}_{3-x}$ ), e a adição de dopantes ele passa a assumir a forma não estequiométrica, podendo se comportar como um semicondutor ou até mesmo como condutor. (BABU *et al.*, 2016)

Em relação a sua morfologia, esse óxido pode ser encontrado principalmente na forma de três estruturas cristalinas diferentes (polimorfos). A primeira delas é a forma cúbica de corpo centrado, pertencente ao grupo de simetria  $\text{Ia}_3$ , descrita contendo 80 átomos por célula unitária e com parâmetro de rede cúbica cristalina equivalente a  $10,117 \pm 0,001 \text{ \AA}$  (ÁGOSTON; ALBE, 2010; MAREZIO, 1966). Nessa estrutura, existem dois tipos de cátions de índio, que se diferenciam de acordo com o sítio que ocupam, tendo por base a Notação de Wyckoff.

O primeiro tipo de cátion é aquele que ocupa as posições do tipo 8b, localizada no centro da célula unitária. Essas posições representam os sítios de coordenação octaédrica mais regular (MASON *et al.*, 2003) e correspondem a 25% dos cátions de índio (8 cátions). Cada cátion que ocupa um sítio 8b é cercado por

seis átomos de oxigênio equidistantes, com comprimento da ligação In-O equivalente a  $2,18\text{Å}$ , e por duas vacâncias estruturais na diagonal do corpo da célula. (BUCHHOLZ *et al.*, 2014; EGDELL, 2015)

O segundo tipo de cátion ocupa as posições 24d e está relacionado aos sítios de coordenação octaédrica altamente distorcida (EGDELL, 2015). Esse tipo corresponde aos 75% restante (24 átomos) da célula unitária e encontra-se cercado por seis átomos de oxigênio que apresentam três valores de comprimento da ligação In-O diferentes, os quais fornecem uma média de  $2,18\text{ Å}$  (MAREZIO, 1966). Além disso, esses cátions são cercados por duas vacâncias estruturais na diagonal da face a célula unitária. Para o oxigênio, é descrito um único tipo de ânion, o qual ocupa uma posição geral na célula. Um esquema dessa estrutura e de cada sítio pode ser visualizado na Figura 12.



**Figura 12 – (a) Esquema da estrutura CCC-  $\text{In}_2\text{O}_3$ ; (b) Representação dos sítios 8b em uma célula unitária; (c) Representação do sítio 24d. Adaptado de: (LIU *et al.*, 2015)**

O segundo polimorfo do  $\text{In}_2\text{O}_3$  é a estrutura romboédrica, do tipo *córundum*, pertencente ao grupo espacial  $R3c$  e obtida sob elevadas pressões (3.8 GPa) (KARAZHANOV *et al.*, 2007). Essa forma cristalina do óxido é conhecida como metaestável e pode também ser descrita em termos de uma célula hexagonal, cujos parâmetros de rede são  $a = b = 5.478\text{Å}$  e  $c = 14.51\text{Å}$  (BIERWAGEN, 2015; EGDELL, 2015). Para essa estrutura, ao contrário da forma cúbica de corpo centrado, existe um único tipo de cátion de Índio, que ocupa as posições de Wyckoff 12c na célula e apenas um tipo de oxigênio, ocupando as posições 18e. A referida forma cristalina é representada pela Figura 13.

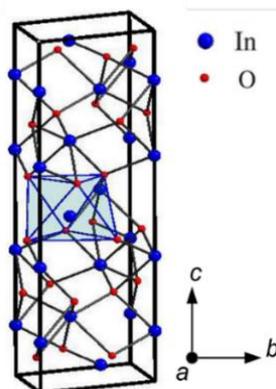


Figura 13 – Representação esquemática da estrutura romboédrica ( $R\bar{3}c$ ) do  $\text{In}_2\text{O}_3$ . Fonte: (KARAZHANOV *et al.*, 2007)

O terceiro polimorfo do  $\text{In}_2\text{O}_3$  a ser destacado trata-se da estrutura ortorrômbica, ainda pouco estudada na literatura quando comparada às demais estruturas citadas. Essa é uma fase metaestável, favorecida a pressões acima de 10GPa (WALSH *et al.*, 2009). Nessa estrutura, cada octaedro é composto por um cátion de índio e seis oxigênios e compartilha apenas duas arestas, com distâncias In-O similares às da estrutura romboédrica. (BEKHEET *et al.*, 2013)

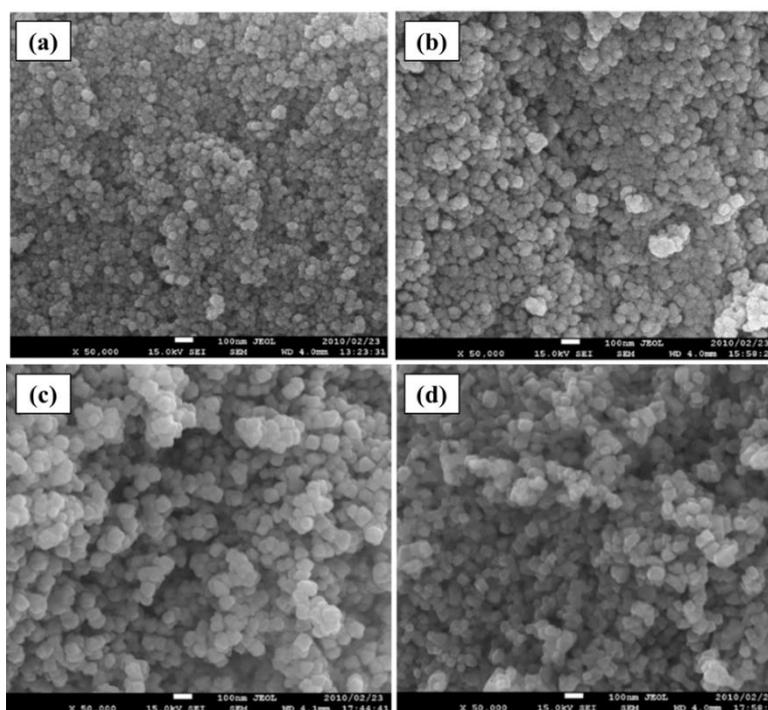
### 2.6.1. Aplicação do $\text{In}_2\text{O}_3$ e derivados como catalisador heterogêneo

Na catálise, diversos estudos têm demonstrado o  $\text{In}_2\text{O}_3$  como um catalisador em potencial para diferentes tipos de reações químicas, como por exemplo, as reações de desidrogenação, desidratação, hidrogenação e oxigenação.

Em 2010, Chen e colaboradores avaliaram o comportamento catalítico do  $\text{In}_2\text{O}_3$ , suportado em diferentes óxidos, na reação de desidrogenação do propano para propileno, usando  $\text{CO}_2$  como um oxidante. Eles obtiveram suas amostras a partir de dois métodos diferentes, de coprecipitação e sol-gel, usando os óxidos dos metais Al, Zn, Zr, Ti, Fe, Mg, Si e Ce como suporte. Dentre os catalisadores obtidos, o  $\text{In}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  apresentou a melhor atividade catalítica, correspondendo a um rendimento de 25%, enquanto o menor rendimento foi obtido para a amostra contendo Ce no suporte (<5%). Além disso, foi verificado o papel fundamental do segundo metal na criação de sítios ativos para a desidrogenação de alcanos.

Corroborando para o assunto, Takahashi e colaboradores (2010) prepararam catalisadores de índio para empregar na síntese do 3-buten-1-ol a partir da

desidratação do 1,4-butanodiol. Eles obtiveram o  $\text{In}_2\text{O}_3$  pelo método de precipitação, com controle de tamanho e forma das partículas a partir da mudança na temperatura de calcinação (500 – 1000 °C) e verificaram que quanto maior a temperatura de calcinação, maior o tamanho das partículas (Figura 14) e, conseqüentemente, menor a área superficial. Além disso, perceberam que amostras de  $\text{In}_2\text{O}_3$  calcinadas em temperaturas menores apresentavam formato esférico, enquanto as calcinadas em maiores temperaturas apresentavam um formato mais octaédrico. Em relação ao desempenho catalítico, o maior valor de conversão foi de 79%, para a amostra de  $\text{In}_2\text{O}_3$  calcinada a 900°C, correspondendo a uma seletividade de 79% para o 3-buten-1-ol.



**Figura 14 – Imagens de FE-SEM das amostras de  $\text{In}_2\text{O}_3$  demonstrando a variação do tamanho das partículas em diferentes temperaturas de calcinação: (a) 500°C, (b) 600°C, (c) 900°C e (d) 1000°C. Fonte: (TAKAHASHI et al., 2010)**

No contexto da obtenção de álcoois via matérias-primas renováveis, muitos estudos têm focado na obtenção de metanol a partir  $\text{CO}_2$ , empregando o  $\text{In}_2\text{O}_3$  como catalisador. Pesquisas recentes aplicaram a Teoria do Funcional da Densidade – DFT (do inglês, *Density Functional Theory*) para compreender as etapas das reações envolvidas na síntese do metanol a partir de  $\text{CO}_2$  em catalisadores de  $\text{In}_2\text{O}_3$  e investigar a formação de vacâncias de oxigênio na superfície (110) do  $\text{In}_2\text{O}_3$ . (YE

et al., 2013; YE; LIU; GE, 2012). Baseados nesses estudos, Sun e colaboradores (2015) confirmaram experimentalmente a elevada atividade catalítica do  $\text{In}_2\text{O}_3$  em na hidrogenação de  $\text{CO}_2$  a metanol, demonstrando o desempenho desse catalisador sob elevadas pressões (4MPa), sendo obtida uma seletividade para o metanol de 39,7%, na temperatura estudada (330°C).

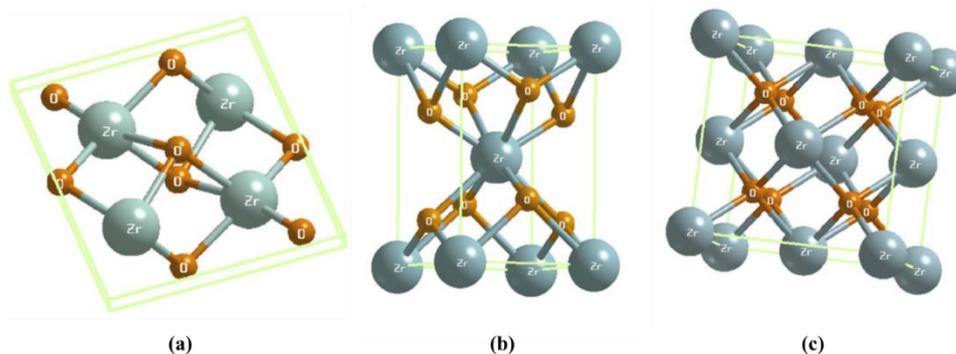
Ainda na mesma temática, Wang e colaboradores (2018) desenvolveram um estudo teórico envolvendo a reação de reforma a vapor do metanol (Equação 1) utilizando o  $\text{In}_2\text{O}_3$ . Em seus resultados, foi verificado que a superfície (211) é capaz de promover reações de desidrogenação e oxidação. Este plano facilita a adsorção e ativação do metanol pelos oxigênios da rede cristalina, levando à formação de  $\text{CO}_2$ . Além disso, observaram que um fator limitante para a reação de reforma é a forte adsorção do  $\text{H}_2$ , formado na reação, pelos sítios da rede cristalina do catalisador.(WANG *et al.*, 2018a)



Sendo assim, com base nesses estudos é evidenciado que o  $\text{In}_2\text{O}_3$  é um promissor catalisador para alguns tipos de reações químicas.

### 2.6.2. $\text{ZrO}_2$ : características e estruturas

O  $\text{ZrO}_2$  é um sólido branco, classificado com um material cerâmico que apresenta três principais polimorfos a baixas pressões: cúbico, monoclinico e tetragonal. (TERKI et al., 2006). Essas três estruturas são apresentadas na Figura 15.



**Figura 15 – Estruturas cristalinas da ZrO<sub>2</sub>: (a) monoclinica; (b) tetragonal; (c) cúbica.**  
**Fonte: (TERKI *et al.*, 2006)**

A fase monoclinica (pertencente ao grupo espacial P2<sub>1</sub>/c) é estável em baixas temperaturas e, é relatada como um produto da transformação martensítica em torno de 1400K a partir da fase tetragonal (LANIN; FEDIK, 2008). Na literatura, os parâmetros de rede reportados para essa estrutura são de aproximadamente  $a_m = 5,184 \text{ \AA}$ ,  $b_m = 5,207 \text{ \AA}$  e  $c_m = 5,370 \text{ \AA}$ , com um ângulo  $\beta_m = 98,8^\circ$ . (MAMIVAND *et al.*, 2013)

Por outro lado, a fase tetragonal pertence ao grupo espacial P4<sub>2</sub>/nmc e surge em temperaturas próximas a 1400K. Nessa estrutura, cada átomo de zircônia é circundado por oito átomos de oxigênio, sendo quatro distantes 5.14 Å e quatro distantes por 5,26Å (MAMIVAND *et al.*, 2013)

Uma característica interessante desses dois polimorfos é que tanto a fase monoclinica quanto a tetragonal podem ser obtidas a partir de uma distorção na estrutura cúbica (FOSTER *et al.*, 2001).

O último polimorfo destacado é a estrutura cúbica, pertencente ao grupo espacial Fm-3m. Essa fase surge em temperaturas mais elevadas, próximas a 2600K e tem como parâmetro de célula unitária  $a_c = 5,27 \text{ \AA}$  (CHEVALIER *et al.*, 2009).

### 2.6.3. Aplicação da ZrO<sub>2</sub> na catálise

A elevada estabilidade térmica e as propriedades ácido-base do ZrO<sub>2</sub> fazem com que esse óxido seja frequentemente empregado na catálise, seja como fase ativa ou como suporte (HAN; ZHU, 2013). Diferentes reações químicas empregam esse material no processo de catálise, dentre elas é possível destacar as reações de

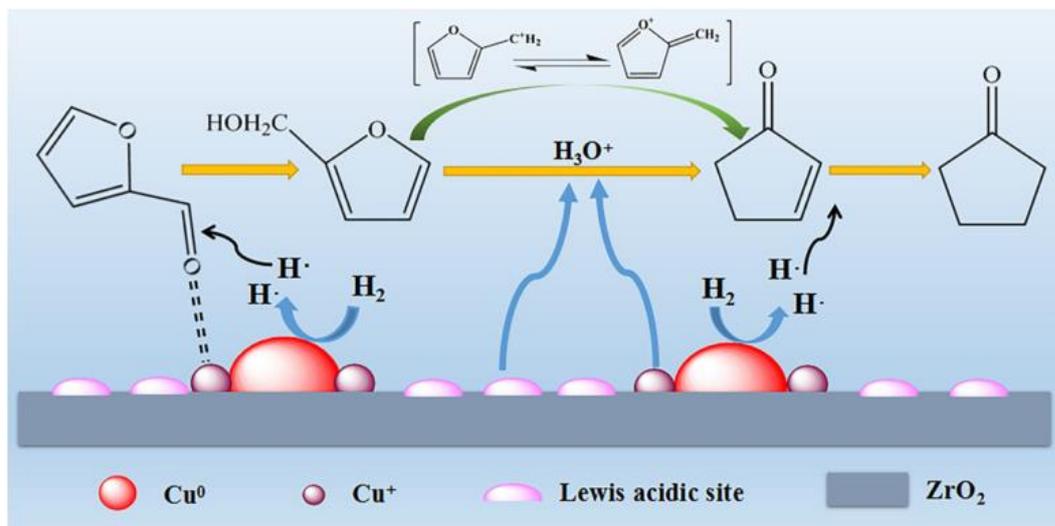
oxigenação, desidrogenação, hidrogenação e reforma a vapor de hidrocarbonetos. (DE OLIVEIRA *et al.*, 2018; LETICHEVSKY *et al.*, 2015; SCHITTKOWSKI *et al.*, 2017; SILVEIRA; RABELO-NETO; NORONHA, 2017).

A aplicação do  $ZrO_2$  nessa área está relacionada com a estrutura cristalina que ele apresenta e, baseado nisso, estudos recentes têm demonstrado os efeitos da morfologia do  $ZrO_2$  na atividade catalítica. Em um deles, ao estudar catalisadores de  $Pd/m-ZrO_2$  e  $Pd/t-ZrO_2$  foi verificado que este último, contendo  $t-ZrO_2$ , apresentava maior densidade de sítios oxofílicos – sítios com alta afinidade ao ânion  $O^{2-}$ , favorecendo a formação de produtos desoxigenados. (DE SOUZA *et al.*, 2015)

Em outro estudo, buscando compreender os efeitos das diferentes fases do  $ZrO_2$  em catalisadores  $Cu/ZrO_2$  empregados na síntese de  $CH_3OH$  a partir da hidrogenação do  $CO_2$ , foi encontrado que os catalisadores contendo a fase monoclínica apresentavam menor área superficial e menor volume de poros, podendo esses fatores ter contribuído para um desempenho inferior do  $Cu/m-ZrO_2$  quando comparado ao catalisadores contendo as fases amorfas e tetragonal,  $Cu/t-ZrO_2$  e  $Cu/a-ZrO_2$ , respectivamente. (WITTOON *et al.*, 2016)

Investigando o papel da fase  $m-ZrO_2$  na reação de oxigenação do etanol para formação de ácido acético, Letichevsky e colaboradores (2015) demonstraram que essa fase possui vacâncias aniônicas na superfície que influenciam na reação estudada. Foi verificado que, em catalisadores de  $PdO/m-ZrO_2$ , esse óxido atua não somente como um suporte, mas coopera com a fase ativa na geração de um sistema catalítico, fundamental para a obtenção do ácido acético a partir da reação de oxidação do etanol. (LETICHEVSKY *et al.*, 2015)

Exemplificando o uso do  $ZrO_2$ , pode-se citar a pesquisa realizada por Zhang e colaboradores (2018), em que empregaram catalisadores  $Cu/ZrO_2$  em uma reação de hidrogenação do furfural para obtenção de ciclopentanona. Eles comprovaram que o uso do  $ZrO_2$  como suporte provê sítios ácidos na superfície do catalisador  $Cu/ZrO_2$ , sítios esses fundamentais no mecanismo proposto para a obtenção da ciclopentanona. Esse mecanismo, ilustrado pela Figura 16, é basicamente composto pelas etapas de dissociação das espécies de  $H_2$ , estabilização pelos sítios ácidos do suporte das espécies de *carbocation* formadas e hidrogenação do intermediário formado, gerando a ciclopentanona. Dessa forma, é demonstrado um eficiente papel do  $ZrO_2$  como suporte. (ZHANG *et al.*, 2018b)



**Figura 16 – Mecanismo para a síntese da ciclopentanona empregando Cu/ZrO<sub>2</sub> como catalisadores. Fonte: (ZHANG *et al.*, 2018b)**

Sendo assim, é verificado que o ZrO<sub>2</sub> pode atuar eficientemente em processos catalíticos, seja como suporte ou como fase ativa. Além disso, seu uso pode ser explorado em diferentes tipos de reações químicas, contudo, o desempenho de catalisadores que empregam esse óxido nessas reações pode ser influenciado pela sua estrutura cristalina.

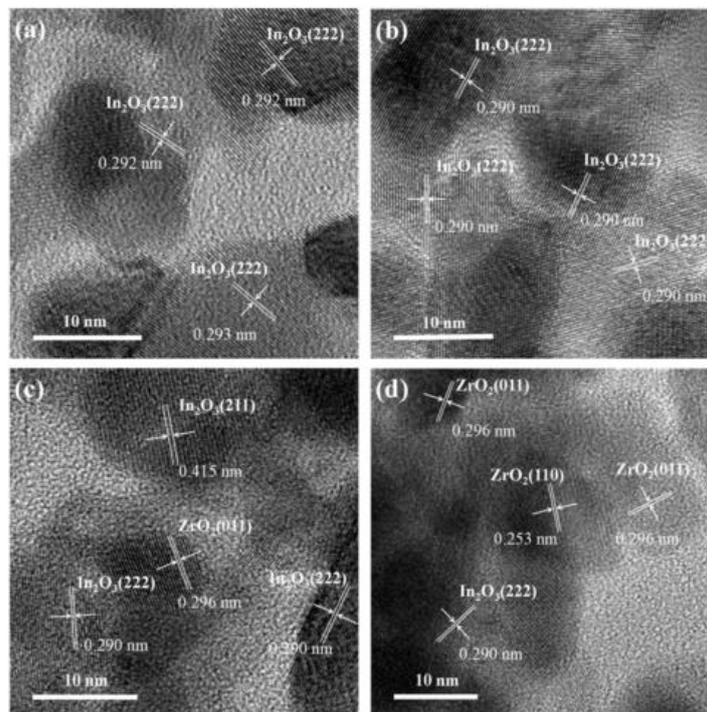
## 2.7. Catalisadores de In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e ZrO<sub>2</sub>

Um catalisador ainda pouco estudado, mas que exibe propriedades bastante interessantes é o In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub>. Nos últimos anos, esse catalisador tem atraído a atenção, principalmente, para obtenção de CH<sub>3</sub>OH a partir da hidrogenação do CO<sub>2</sub> (MARTIN *et al.*, 2016a) e síntese de olefinas leves (WANG *et al.*, 2018b). Contudo, seu emprego em outros tipos de reações, como desidrogenação do propano também tem sido explorado (CHEN *et al.*, 2010).

Explorando a obtenção de olefinas leves (contendo de 2 a 4 carbonos) a partir da hidrogenação do CO<sub>2</sub>, Wang e colaboradores (2018) desenvolveram catalisadores bifuncionais de In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub>, em uma proporção de 9% em peso de In e diferentes zeólitas. A síntese dos catalisadores In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> foi realizada através do método de impregnação a seco e as imagens de microscopia eletrônica de varredura mostraram partículas com tamanho médio de 60nm. Em relação a atividade do

catalisador, foram obtidos bons resultados para a seletividade de olefina leves, alcançando um máximo de 83%. Além disso, perceberam que, enquanto o catalisador  $\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$  favorecia a obtenção de  $\text{CH}_3\text{OH}$ , a zeólita favorecia o acoplamento e formação das ligações C-C das olefinas. (WANG *et al.*, 2018a)

Ainda sob a mesma linha de pesquisa, Dang e colaboradores (2018) sintetizaram uma série de catalisadores de  $\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$  com diferentes proporções In:Zr. A síntese foi realizada a partir da calcinação controlada dos hidróxidos obtidos e, em seguida, foram obtidos catalisadores bifuncionais contendo a misturas dos dois óxidos e a zeólita SAPO-34. Foi verificado que a proporção In:Zr influenciava no tamanho e na distribuição de poros no catalisador, sendo constatado que o tamanho médio dos poros diminuía significativamente com o aumento do teor de Zr. Também observaram por HRTEM (*High-Resolution Transmission Electron Microscopy*) que o tamanho da partícula variava um pouco com as diferentes razões atômicas In:Zr (Figura 17).

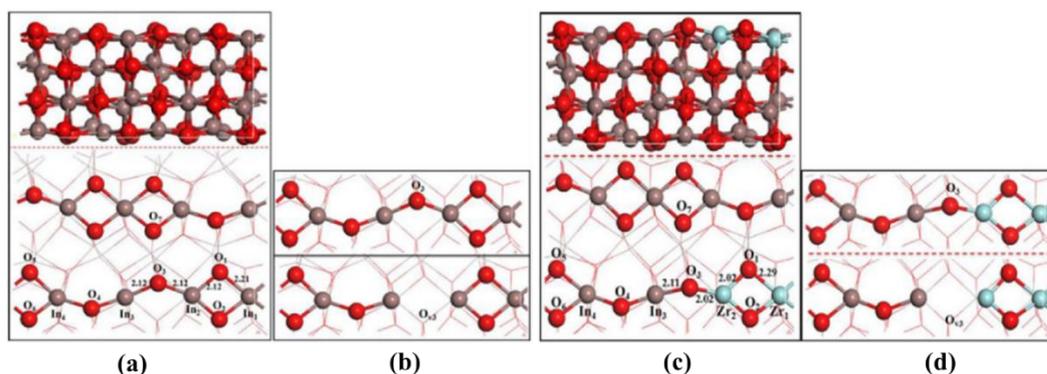


**Figura 17 – Imagens HRTEM do  $\text{In}_2\text{O}_3$  puro (a) e da mistura de óxidos em diferentes razões de In:Zr: (b) In:Zr (16:1), (c) In:Zr (4:1) e (d) In:Zr (1:1). Fonte: (DANG *et al.*, 2018)**

As investigações envolvendo o sistema  $\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$  não se restringem apenas ao campo experimental. No intuito de uma melhor compreensão das interações

existentes no sistema  $\text{In}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ , alguns estudos teóricos envolvendo cálculos DFT têm sido realizados. Na pesquisa desenvolvida por Zhang e colaboradores (2018), ao comparar a energia de reação de formação de vacâncias entre a superfície perfeita (110) do  $\text{In}_2\text{O}_3$  e a superfície perfeita do sistema dopado  $\text{Zr-In}_2\text{O}_3$  eles perceberam que a energia para formação de vacâncias nos sistemas dopados era maior, sugerindo uma maior força nas ligações  $\text{Zr-O}$ , quando em comparação com a ligação  $\text{In-O}$ . Além disso, esses resultados indicam que a  $\text{ZrO}_2$  pode impedir um excesso de formação de vacâncias na superfície (110) do  $\text{In}_2\text{O}_3$ . (ZHANG; DOU; YU, 2018)

A formação das vacâncias na superfície (110) do  $\text{In}_2\text{O}_3$  e a substituição dos átomos de In pelo Zr na rede do  $\text{In}_2\text{O}_3$  sugerida pelo trabalho é apresentada na Figura 18. Na Figura, é possível observar a substituição de átomos de índio, ( $\text{In}_1$  e  $\text{In}_2$ , na cor marrom) na rede pelos átomos de Zr ( $\text{Zr}_1$  e  $\text{Zr}_2$ , na cor azul) após a dopagem.



**Figura 18 – Formação de vacâncias de oxigênio na superfície (110) do  $\text{In}_2\text{O}_3$  e efeito da dopagem com  $\text{ZrO}_2$ : (a) Vista lateral (imagem superior) e vista superior (imagem inferior) da estrutura otimizada da superfície (110)  $\text{In}_2\text{O}_3$ ; (b) formação de vacância de oxigênio sem a dopagem; (c) Vista lateral (imagem superior) e vista superior da estrutura otimizada da superfície (110)  $\text{In}_2\text{O}_3$  após dopagem com Zr; (d) formação de vacâncias de oxigênio após a dopagem. Fonte: (ZHANG; DOU; YU, 2018)**

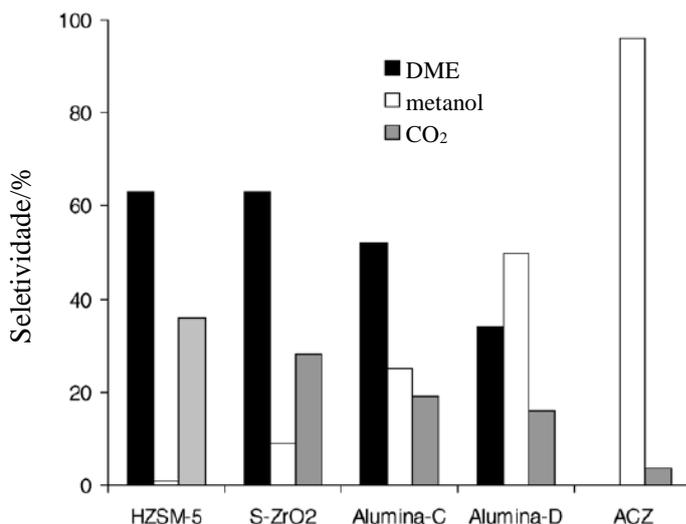
Dessa forma, esses estudos fornecem fundamentos importantes para novas pesquisas envolvendo o catalisador  $\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$  e demonstram o promissor desempenho de materiais desse tipo em diferentes reações químicas.

## 2.8. Mistura física

As misturas físicas consistem apenas na mistura de dois ou mais catalisadores, sendo uma forma de preparo simples e comumente utilizada na catálise. Há anos, o desempenho das misturas físicas de catalisadores em reações heterogêneas têm sido alvo de diferentes investigações.

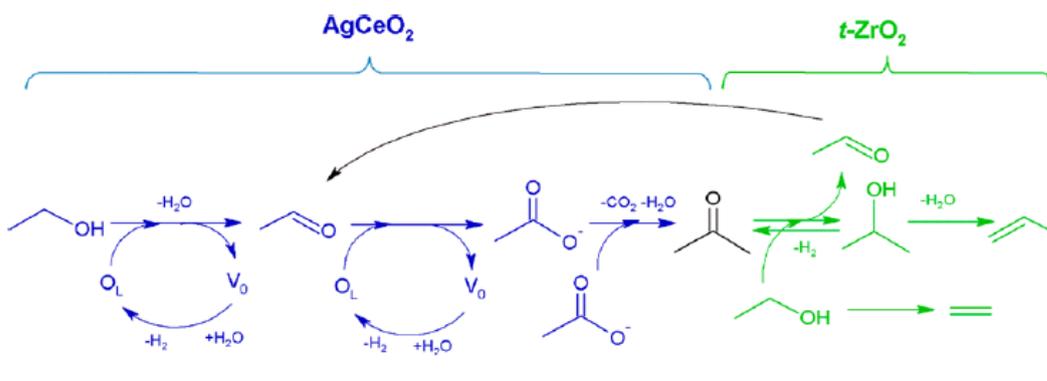
Em 2001, Alarcón et al., demonstraram que as misturas físicas de óxidos podem ser catalisadores interessantes para reações heterogêneas gás-sólido. Nessa pesquisa, os autores estudaram o uso de uma mistura física de dois óxidos (10% CaO+ 90% MgO) como catalisador na reação de gaseificação do naftaleno e a compararam com os catalisadores de óxidos puros. Os resultados demonstraram que a mistura favoreceu a reação estudada, pois diminuiu a estabilidade da matéria carbonosa que se depositava sobre os catalisadores durante a gaseificação do naftaleno. Esse comportamento na mistura física foi atribuído à existência de um efeito sinérgico entre esses dois óxidos, explicado pela cooperação entre o MgO e o CaO em fases separadas. (ALARCÓN *et al.*, 2001)

Ramos e colaboradores (2005) investigaram a atividade e seletividade de diferentes misturas físicas contendo o catalisador Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (ACZ) para síntese do metanol com catalisadores ácidos na síntese direta do éter dimetílico (DME) a partir do gás de síntese. O desempenho dos catalisadores na síntese do DME foi estudado considerando a taxa de consumo de CO e a seletividade para DME e metanol (Figura 19). Assim, foi possível elencar os componentes das misturas mais promissoras. Além disso, foi determinada a etapa lenta da reação de síntese do DME. (RAMOS *et al.*, 2005)



**Figura 19 – Seletividades das misturas físicas de ACZ com diferentes catalisadores ácidos (HZSM-5, S-ZrO<sub>2</sub>, Alumina-C e Alumina-D). O ACZ puro foi apresentado como referência. Adaptado de: (RAMOS *et al.*, 2005)**

Recentemente, Matheus e colaboradores (2018) utilizaram misturas física de AgCeO<sub>2</sub> com ZrO<sub>2</sub> ou MgO como catalisadores na síntese de propeno a partir do etanol, no intuito de compreender as etapas envolvidas nessa reação. Um mecanismo de síntese foi proposto (Figura 20). Nele, primeiramente ocorre a abstração de hidrogênio do etanol pelos sítios básicos do catalisador e consequente formação do acetaldeído. Em seguida, a partir do oxigênio presente na rede do CeO<sub>2</sub>, são produzidas espécies acetato, as quais se condensam formando acetona. Após isso, a acetona reage com o etanol produzindo isopropanol, que por fim é desidratado, gerando propeno. Uma característica interessante dessas misturas é que suas propriedades eram combinações lineares dos seus óxidos puros.



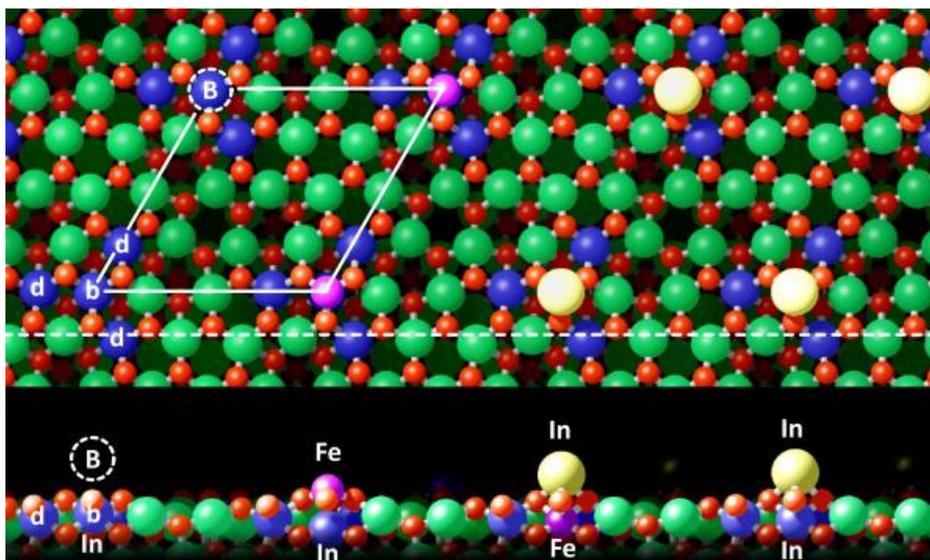
**Figura 20 – Mecanismo de formação do propeno a partir do etanol. Fonte: (MATHEUS *et al.*, 2018)**

Estes trabalhos citados envolvendo misturas físicas fornecem informações interessantes acerca de catalisadores obtidos pelo método de preparo. Como se verifica, é possível que uma mistura física possa se comportar como a “soma” de seus componentes puros, fornecendo resultados como os verificados por Mateus e colaboradores (2018). Contudo, acredita-se ser possível desenvolver catalisadores por misturas físicas que respondem como novos materiais com desempenho similar aos preparados por métodos mais tradicionais, ou sofisticados.

## 2.9. Observações finais acerca de catalisadores de $\text{In}_2\text{O}_3$ e $\text{ZrO}_2$

Em 2018, Bridi demonstrou ser possível a obtenção de isobuteno a partir do etanol utilizando uma mistura física de  $\text{In}_2\text{O}_3+\text{ZrO}_2$  (BRIDI, 2018). No entanto, como não era o foco principal do trabalho, as propriedades e características desse catalisador não foram investigadas, deixando “lacunas” de conhecimento sobre este material. Além disso, a compreensão da criação de vacâncias catiônicas nos catalisadores de  $\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$  estudados por Zonetti e colaboradores (2019), a interação que ocorre entre estes óxidos e a possível relação entre estes dois fenômenos necessitam ser analisadas com mais detalhes.

Compreender a formação de defeitos em sólidos pode trazer informações significativas no desenvolvimento de catalisadores e melhorar o entendimento no desempenho destes frente às diferentes reações químicas. De fato, a criação de defeitos nas superfícies de materiais contendo  $\text{In}_2\text{O}_3$  não se trata de um fenômeno simples e tampouco o mais explorado. Entretanto, o estudo destes defeitos tem atraído a atenção nas mais diversas áreas de aplicação. Recentemente, alguns estudos têm reportado a formação dos chamados *adatoms* na superfície (111) do  $\text{In}_2\text{O}_3$  em monocristais, como está apresentado na Figura 21. Estes defeitos superficiais se formam em determinados ambientes químicos, seja sob uma condição de redução ou na presença de algum outro elemento reativo como o Fe, levando à formação de um arranjo de átomos superficiais que alteram algumas propriedades desses materiais. (SETVÍN *et al.*, 2017; WAGNER *et al.*, 2014, 2016)



**Figura 21 – Estrutura da superfície (111) do  $\text{In}_2\text{O}_3$ : (a) vista superior; (b) vista lateral. Os átomos de índio são apresentados em azul, oxigênio em verde, o elemento reativo adicionado (ferro) em roxo e os *adatoms* em amarelo. Na figura (b) a condição da extrema esquerda reflete a formação do *adatom* em ambiente redutor. Fonte: (WAGNER *et al.*, 2016)**

Diante dessas informações, surgem algumas retóricas: Seria possível que o  $\text{ZrO}_2$  promovesse um ambiente químico capaz de reproduzir na superfície (111) do  $\text{In}_2\text{O}_3$  defeitos de superfície semelhantes aos observados nos monocristais desse óxido? Teriam esses defeitos superficiais alguma relação com o desempenho de catalisadores de  $\text{In}_2\text{O}_3$  em diferentes reações químicas? Questionamentos como estes nos levam a uma linha tênue entre as diferentes áreas da ciência, que envolvem a catálise, a ciência dos materiais, entre outras, em busca das mais adequadas respostas e um melhor conhecimento sobre esse tipo de catalisador.

### 3 Objetivos

#### 3.1. Objetivo Geral

Investigar a mistura física de  $\text{In}_2\text{O}_3+\text{ZrO}_2$  como catalisador na síntese do isobuteno a partir do etanol.

#### 3.2. Objetivos Específicos

- Conduzir um “*screening*” de catalisadores de índia e zircônia preparados por diferentes métodos, verificando se a mistura física apresenta comportamento semelhante aos demais preparos e comparar o comportamento da mistura física em único leito e leito duplo
- Investigar as propriedades físico-químicas da mistura física, relacionando-as com o seu desempenho catalítico na síntese do isobuteno;
- Investigar as possíveis reações que ocorrem no catalisador de mistura física de  $\text{In}_2\text{O}_3+\text{ZrO}_2$ .

## 4 Materiais e Métodos

### 4.1. Síntese dos catalisadores

Foram sintetizados três catalisadores compostos de  $\text{In}_2\text{O}_3$  e  $\text{ZrO}_2$ , com um teor de 7% em  $\text{In}_2\text{O}_3$ , empregando três métodos de preparo diferentes: mistura física, precipitação-deposição e impregnação úmida. A escolha dos 7% teve por base a literatura, onde foi demonstrado que a variação do teor de  $\text{In}_2\text{O}_3$  não alterava significativamente o desempenho deste catalisador na reação estudada. (BRIDI, 2018). O  $\text{In}_2\text{O}_3$  foi sintetizado por precipitação e o suporte  $m\text{-ZrO}_2$  foi fornecido pela NORPRO. Um resumo das amostras é apresentado na Tabela 1.

Tabela 1 – Resumo das amostras

Catalisador	Nomenclatura	Preparo
$m\text{-ZrO}_2$	$\text{ZrO}_2$	Comercial- Saint-Gobain NorPro. Calcinação com ar sintético (500°C/4h)
$\text{In}_2\text{O}_3$	$\text{In}_2\text{O}_3$	Precipitação Calcinação em mufla (500°C/1h)
$\text{In}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2$ (7% $\text{In}_2\text{O}_3$ )	MF	Mistura Física dos óxidos
$\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ (7% $\text{In}_2\text{O}_3$ )	PD	Preparo por precipitação-deposição
$\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ (7% $\text{In}_2\text{O}_3$ )	IM	Preparo por impregnação

#### 4.1.1. Tratamento do suporte $m\text{-ZrO}_2$

O suporte  $m\text{-ZrO}_2$  foi fornecido em formato de *pellets*. Os *pellets* foram macerados e calcinados em calcinador a 500°C por 4h, com vazão de  $30\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$

de ar sintético. Após a calcinação, o sólido foi novamente macerado e peneirado em MESH 450 (tamanho das partículas  $< 32 \mu\text{m}$ )

#### 4.1.2. Síntese do $\text{In}_2\text{O}_3$ por precipitação

Para a reação, o  $\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (Sigma Aldrich) foi dissolvido em  $\text{H}_2\text{O}$  Milli-Q (18ml/g de  $\text{In}_2\text{O}_3$ ) e adicionado rapidamente à uma solução 23% de  $\text{NH}_4\text{OH}$  ( $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$ , Sigma Aldrich), formando um precipitado de cor branca. Em seguida, a solução foi filtrada à pressão reduzida e o sólido branco foi lavado com água deionizada até atingir  $\text{pH}=7,0$ . Após a lavagem, o sólido branco foi calcinado em mufla a  $500^\circ\text{C}$  por 1h e taxa de aquecimento de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ . Após a calcinação, o sólido se tornou amarelo. Por fim, o sólido amarelo formado foi macerado e peneirado em peneira MESH 450.

#### 4.1.3. Preparo do catalisador por mistura física

O preparo por mistura física consistiu na mistura de  $\text{In}_2\text{O}_3$  e  $\text{ZrO}_2$  (ambos peneirados em peneira MESH 450), com a proporção de 7% de  $\text{In}_2\text{O}_3$ , utilizando um bastão de vidro. A mistura foi calcinada em calcinador a  $500^\circ\text{C}$ , com vazão de ar sintético de  $30\text{mlmin}^{-1}$  por 4h e taxa de aquecimento de  $10^\circ\text{Cmin}^{-1}$ . Ao final, o catalisador foi nomeado como MF.

#### 4.1.4. Preparo do catalisador por precipitação-deposição

O preparo por precipitação-deposição foi baseado na metodologia proposta na literatura (GAO; JIA; LIU, 2017). Inicialmente, foi preparada uma suspensão de  $m\text{-ZrO}_2$  (previamente peneirada) em água milli-Q. Essa suspensão foi colocada em banho de ultrassom à temperatura ambiente por 1,5h. Em seguida, duas soluções foram preparadas: uma de  $\text{NH}_4\text{OH}/0,1\text{M}$  e outra de  $\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}/0,2\text{M}$  em água. Com o auxílio de uma bureta, essas soluções foram adicionadas, simultaneamente, gota a gota na suspensão de  $m\text{-ZrO}_2$  (Figura 22). Durante toda a adição, o banho de ultrassom foi mantido ligado. Após total consumo da solução de  $\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , a suspensão formada foi mantida em ultrassom por 2h. Por fim, ela foi filtrada e o sólido branco formado colocado para secar em estufa a  $120^\circ\text{C}$  por 12h. Ao final, o sólido foi calcinado a  $500^\circ\text{C}$  por 4h, com  $30\text{ml.min}^{-1}$  de ar sintético. Após a

calcinação o sólido ficou de cor amarela. Esse sólido foi macerado, peneirado em MESH 450 e nomeado como PD.

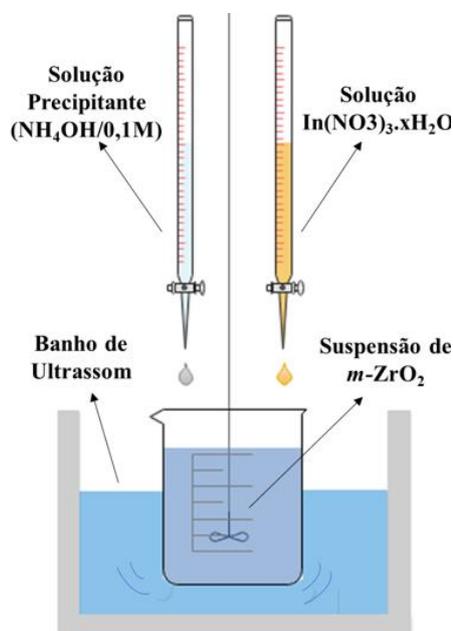


Figura 22 – Esquema de preparo do catalisador PD

#### 4.1.5. Preparo do catalisador por impregnação úmida

A síntese dos catalisadores por impregnação úmida foi baseada na literatura. Em um balão de fundo redondo foi adicionado o suporte  $m\text{-ZrO}_2$  calcinado a  $500^\circ\text{C}$  por 4h sob fluxo de ar sintético ( $30\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$ ) e peneirado em peneira de MESH 450. Em seguida, o precursor  $\text{In}(\text{NO}_3)_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (Sigma Aldrich) foi diluído em água Milli-Q (0,15M), formando uma solução incolor. A solução formada foi adicionada ao balão com o suporte, formando uma suspensão branca. Sobre essa suspensão foi adicionado o etanol. A quantidade dos solventes (etanol e água) foi de  $15\text{mL/g}$  de suporte, em proporção de etanol/água = 3/1.

A suspensão branca do balão foi agitada a 105rpm em um rotaevaporador por 30min. Em seguida, ainda sob agitação no rotaevaporador e à pressão reduzida, a suspensão foi aquecida em banho a  $80^\circ\text{C}$  até total evaporação dos solventes e formação de um sólido branco. (ZONETTI *et al.*, 2019)

O sólido formado foi seco em estufa a 100°C por 12h, calcinado a 500°C por 4h sob fluxo de ar sintético (30ml.min<sup>-1</sup>) e peneirado em peneira de MESH 450. Por fim, a amostra foi nomeada por IM.

#### 4.2. Testes catalíticos

Os testes catalíticos foram realizados em uma unidade catalítica (Figura 23) composta basicamente, por um forno, um bloco de aquecimento com válvulas para controle das correntes de alimentação e um cromatógrafo GC Agilent 6890 composto por um detector de condutividade térmica e outro de ionização de chama, além de uma coluna Porapak-Q, utilizando He como gás de arraste. Os testes foram realizados sob pressão atmosférica, utilizando um reator de leito fixo tubular em formato de “U”. Ao todo, três tipos de testes catalíticos foram realizados: Testes em um único leito, em duplo leito e isoconversão. Para cada tipo de teste foram empregadas algumas condições específicas descritas nos tópicos a seguir.



Figura 23 – Unidade catalítica. (1) Cromatógrafo; (2) Bloco de aquecimento e válvulas para controle; (3) Forno.

Em todos os testes, as amostras foram analisadas a cada 34 minutos durante 14h. A conversão de etanol foi determinada pela razão entre a quantidade molar de etanol reagida pela quantidade molar alimentada. As seletividades foram determinadas pela razão entre a quantidade do produto de interesse produzida pela quantidade de etanol reagida (em mols).

#### 4.2.1. Testes catalíticos em único leito

As amostras de 100mg foram misturadas fisicamente ao diluente SiC a uma proporção catalisador/diluyente=1. Em seguida, foram pré-tratadas com secagem a 130°C com uma vazão de 40ml/min de N<sub>2</sub> e oxidadas a 500°C com 40ml/min de ar sintético. As condições experimentais para a reação foram as seguintes: 450°C, com uma corrente de 40 mLmin<sup>-1</sup> de mistura gasosa N<sub>2</sub>:H<sub>2</sub>O:C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O = 91:8:1 mol%. Os vapores de água e etanol foram gerados usando N<sub>2</sub> como gás de arraste através de dois saturadores: um mantido a 5°C (etanol) e outro a 56°C (água). Os produtos foram analisados *online* por cromatografia gasosa. Um esquema dessa metodologia é apresentado na Figura 24.

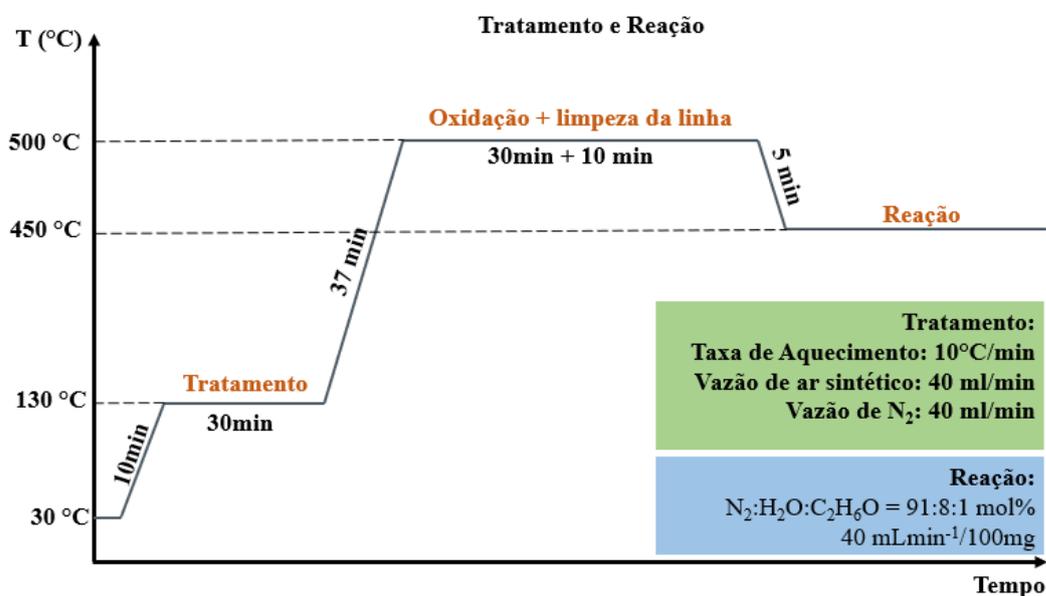


Figura 24 – Esquema simplificado da metodologia utilizada nos testes catalíticos

#### 4.2.2. Testes catalíticos em duplo leito

Nos testes de duplo leito, 7,3mg de  $\text{In}_2\text{O}_3$  e 92,7mg de  $\text{ZrO}_2$  foram colocados separados por lã de quartzo, conforme a Figura 25. Dois tipos de testes foram realizados: o caso 1 ( $\text{In}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2$ ) colocando a  $\text{In}_2\text{O}_3$  na parte superior, sendo o primeiro óxido a entrar em contato com a mistura gasosa que flui pela entrada do reator, e o caso 2 ( $\text{ZrO}_2 + \text{In}_2\text{O}_3$ ), no qual a  $\text{ZrO}_2$  é colocada primeiramente em contato com a corrente gasosa. A distância entre os leitos foi fixada em 0,5cm. Para esse teste, não foi utilizado diluente. As demais condições experimentais para a reação e pré-tratamento das amostras foram as mesmas adotadas no item 3.2.1, referente aos testes em único leito. Os produtos foram analisados *online* por cromatografia gasosa.

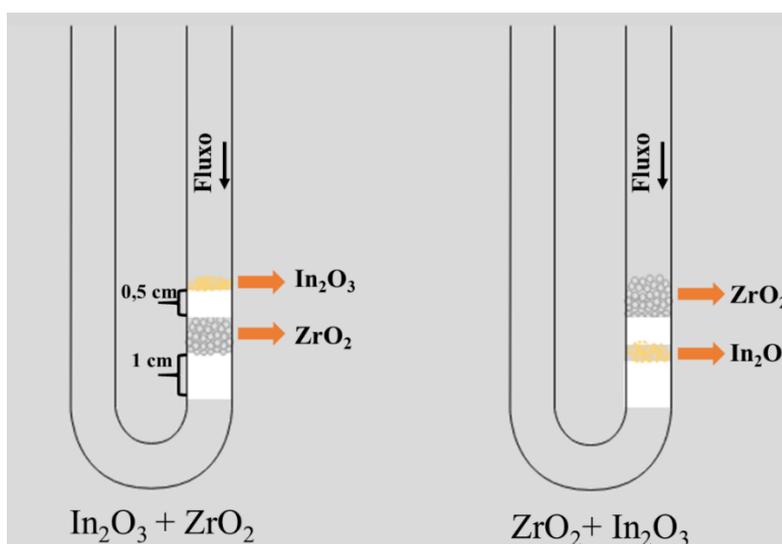


Figura 25 – Esquema representado os dois casos de duplo leito utilizados nos testes catalíticos

#### 4.2.3. Testes catalíticos em isoconversão

Os testes de isoconversão (65%) foram realizados a temperatura de  $400^\circ\text{C}$ , variando as massas e as vazões da mistura gasosa  $\text{N}_2:\text{H}_2\text{O}:\text{C}_2\text{H}_6\text{O} = 91:8:1$  mol%, empregadas em cada catalisador, de forma a obter a conversão desejada. Os testes foram realizados em um único leito e seguiram as demais condições de pré-tratamento descritas no item 3.2.1.

### 4.3. Caracterizações

#### 4.3.1. Fisissorção de N<sub>2</sub> (BET) e análise de distribuição de poros

A análise de fisissorção de N<sub>2</sub> e de distribuição de poros foi realizada utilizando um medidor de área superficial modelo ASAP 2420 da *Micromeritics*. Foram utilizadas amostras de 300mg dos catalisadores. O pré-tratamento consistiu em secagem em estufa a 100°C por 24h. Após, as amostras foram tratadas *in situ* sob vácuo a 350°C por 24h e taxa de aquecimento de 5°C.min<sup>-1</sup>. A seguir, foi realizada a adsorção a -196°C com N<sub>2</sub>. A partir dessa análise, foram obtidos os dados para as isotermas de adsorção/dessorção e distribuição de do tamanho médio dos poros (BJH) de cada catalisador.

#### 4.3.2. Temperatura programada de dessorção do CO (TPD-CO)

A reação de oxidação do CO na superfície à temperatura programada de dessorção foi realizada através de uma espectroscopia de massas, utilizando um reator de vidro, contendo um leito fixo composto por lã de quartzo, e um espectrômetro de massas QMG 220 *Prisma Plus Mass Spectrometer* da *PfeifferVacuum GmbH*. Cada amostra de 400mg de *m*-ZrO<sub>2</sub> e MF foi oxidada com uma mistura 50ml.min<sup>-1</sup> de O<sub>2</sub>/He (80% O<sub>2</sub> em volume) por 1h. A adsorção do CO ocorreu a 25°C por 30 min, com uma vazão de 60ml.min<sup>-1</sup> de uma mistura 3% CO/He. A dessorção foi realizada em uma rampa de 25°C a 500°C, com vazão de 80ml.min<sup>-1</sup>, mantendo a 500°C por 1h. Os fragmentos m/z=44 foram monitorados continuamente durante a dessorção.

#### 4.3.3. Temperatura programada de dessorção do isopropanol (TPD-iso)

A reação de decomposição do isopropanol é frequentemente conhecida como uma reação sonda para as propriedades ácido-base, que pode ser verificado a partir das reações de desidratação ou desidrogenação. (BENYOUNES *et al.*, 2014; BRIDI, 2018; GARBARINO *et al.*, 2017) Quando ocorre a desidratação, há formação de propeno, porém, na desidrogenação há formação de acetona, conforme mostra a Figura 26.

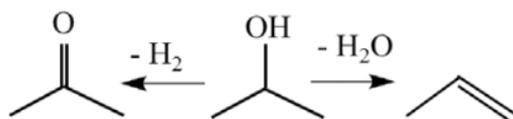


Figura 26 – reação de decomposição do isopropanol

A reação do isopropanol na superfície à temperatura programada de dessorção foi realizada em um reator de leito fixo, e os produtos foram monitorados utilizando um espectrômetro de massas QMG 220 Prisma Plus Mass Spectrometer da PfeifferVacuum GmbH. Cada amostra de 250 mg ( $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $m\text{-ZrO}_2$  e MF) foi oxidada com uma mistura de 21%  $\text{O}_2$  em He por 30min a  $500^\circ\text{C}$ . A adsorção ocorreu por 30min, a  $50^\circ\text{C}$  e vazão de  $20\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  de uma corrente contendo 24% de isopropanol. A dessorção foi realizada em uma rampa de  $50^\circ\text{C}$  a  $500^\circ\text{C}$ , sob taxa de aquecimento de  $20^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  e vazão de  $80\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  de He. Na dessorção, o uso de uma alta taxa de aquecimento e de uma alta vazão foi para evitar a readsorção dos produtos no catalisador. Os fragmentos  $m/z = 45$  (isopropanol),  $m/z=41$  (propeno) e  $m/z=43$  (acetona) foram continuamente monitorados, sendo os sinais 43 e 41 descontados da contribuição do isopropanol.

#### 4.3.4. Temperatura programada de dessorção de etanol (TPD- etanol) e temperatura programada de dessorção de acetona (TPD- acetona)

As análises de TPD-etanol e TPD-acetona foram realizadas empregando a mesma metodologia. Tais análises foram realizadas em um reator de vidro, com leito fixo composto por lã de quartzo e os produtos foram monitorados utilizando um espectrômetro de massas QMG 220 Prisma Plus Mass Spectrometer da PfeifferVacuum GmbH. As amostras de 250mg dos catalisadores  $m\text{-ZrO}_2$  e MF foram oxidadas com  $50\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  de uma mistura de 21%  $\text{O}_2/\text{He}$  por 30min a  $500^\circ\text{C}$ . A adsorção ocorreu por 1h, utilizando vazão de  $20\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  de uma corrente contendo 24% de etanol/ou acetona. A dessorção foi realizada em uma rampa de  $50^\circ\text{C}$ -  $500^\circ\text{C}$ , com vazão de  $80\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  de He, mantendo a  $500^\circ\text{C}$  por 1h. Os fragmentos  $m/z$  dos possíveis produtos foram monitorados continuamente. Tais fragmentos monitorados eram relacionados aos seguintes compostos químicos: etanol, acetona, acetaldeído, isobuteno, isopropanol, eteno, óxido de mesitila,

diacetona álcool, dióxido de carbono, metano, propeno, água ( $m/z=18$ ), ácido acético,  $H_2$  e He.

#### 4.3.5. Temperatura programada de dessorção de $CO_2$ (TPD- $CO_2$ )

A análise de TPD- $CO_2$  foi realizada em um equipamento *Micromeritics AutoChem 2920*, sendo acompanhada continuamente em um espectrômetro de massas *Pfeiffer Vacuum Omni Star*. Foi utilizada uma massa de 150 mg para cada catalisador, MF,  $In_2O_3$  e  $ZrO_2$ . O pré-tratamento consistiu em secagem a  $130^\circ C$  com  $50\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$  de  $N_2$  por 30min e oxidação por 30 min a  $500^\circ C$  com  $50\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$  de ar sintético. A adsorção de  $CO_2$  foi realizada em temperatura ambiente por 1h, com vazão de  $20\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$ . O TPD- $CO_2$  foi realizado em uma rampa de  $30^\circ C$  a  $500^\circ C$  com um fluxo de uma mistura gasosa de 21%  $O_2/He$  e  $CO_2$  ( $50\text{ mLmin}^{-1}$ ) e taxa de aquecimento de  $10\text{ }^\circ C\text{ min}^{-1}$ . Ao atingir  $500^\circ C$ , a análise foi conduzida em um período isotérmico por 1h.

As curvas de dessorção foram obtidas em função do tempo e em função da temperatura. O tratamento dos dados foi realizado com o Software Origin (versão 7.0). Foram obtidas quatro curvas após a deconvolução dos espectros (dessorção x tempo). O máximo de cada curva em função do tempo foi relacionado com os dados obtidos em função da temperatura. Por fim, os valores de temperatura foram agrupados conforme sugerido pela literatura. (CARVALHO *et al.*, 2012)

#### 4.3.6. Temperatura programada de redução- $H_2$ (TPR- $H_2$ )

A análise de redução com  $H_2$  a temperatura programada foi realizada em um equipamento *Micromeritics AutoChem 2920*, sendo acompanhada continuamente em um espectrômetro de massas *Pfeiffer Vacuum Omni Star*. Foi utilizada uma massa de 150mg para a mistura física (MF) e 11 mg para a  $In_2O_3$  (massa aproximada para o equivalente de 7% de  $In_2O_3$  na mistura). O pré-tratamento consistiu em secagem a  $130^\circ C$  com  $50\text{mlmin}^{-1}$  de  $N_2$  por 30min e oxidação por 30 min a  $500^\circ C$  com  $50\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$  de ar sintético. O TPR- $H_2$  foi realizado em uma rampa de  $30^\circ C$  a  $500^\circ C$  com um fluxo de 20%  $H_2/N_2$  ( $50\text{ mLmin}^{-1}$ ) e taxa de aquecimento de  $10\text{ }^\circ C\text{ min}^{-1}$ . Ao atingir  $500^\circ C$ , a análise foi conduzida em condição isotérmica por 1h.

#### **4.3.7. Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS, *X-ray photoelectron spectroscopy*)**

As análises de XPS foram realizadas utilizando um analisador hemisférico da *VG Thermo Alpha 110* e os detectores de elétrons foram tipo *channeltron*. A fonte de raios x usada no canhão foi não-monocromático de duplo ânodo (Mg/Al-1,2-1,4 KeV). A potência utilizada para aquisição dos espectros foi de 200W, com energia de passagem de 50eV para o modo exploratório (*Survey*) e 20eV para as regiões: Zr 3d, O 1s, In 3d e C1s. Dentro da câmara, a pressão foi mantida na ordem de  $10^{-9}$  mbar. A energia de ligação do Carbono (C 1s) de 284,6 eV foi utilizada como calibração dos espectros. O tratamento dos dados espectrais obtidos foi realizado através do *software* CasaXPS (versão 2.3.16), utilizando a subtração do fundo (*background*) pelo método de *Shirley*. As deconvoluções dos espectros foram realizadas através de um padrão Gaussiano-Lorentziano – GL(40), com um valor variável de FWHM.

#### **4.3.8. Difração de raios-X (DRX) e o método de refinamento de Rietveld**

As análises por difração de raios-x dos catalisadores sintetizados foram realizadas em um difratômetro da PANalytical X'Pert Pro, com fonte de radiação  $\text{CuK}\alpha$  (1,54 Å), empregando 40kV de tensão e corrente de 40mA e utilizando uma geometria de Bragg-Brentano. Foi realizada uma varredura de ângulo  $2\theta$  de  $10^\circ$  a  $80^\circ$ , com passo de  $0,02^\circ$  e tempo por passo de 5s.

A análise do refinamento de Rietveld foi realizada com o Software TOPAS (versão 4.2) (BRUKERAXS, 2009). A difração da  $\text{ZrO}_2$  pura foi utilizada como referência para determinar uma relação entre as quantidades das fases tetragonal e monoclinicas presentes e, desta maneira, estabelecer uma relação entre suas escalas quando esta  $\text{ZrO}_2$  era misturada com o  $\text{In}_2\text{O}_3$ .

#### **4.3.9. Ressonância paramagnética de elétrons (EPR, *electron paramagnetic resonance*)**

As análises de EPR foram realizadas em um espectrômetro Bruker ESP 300e, utilizando uma frequência na banda-X de 9,7GHz. As amostras oxidadas analisadas, MF e  $\text{ZrO}_2$ , não receberam nenhum pré-tratamento. Os espectros foram

obtidos em temperatura ambiente, usando uma potência de 20mW, modulação de amplitude de 10G e frequência de modulação de 100kHz.

#### **4.3.10. Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier com adsorção/dessorção de piridina**

A análise de infravermelho foi realizada em um espectrofotômetro *Nicolet iS50 FT-IR* da *Thermo Scientific*. Foram obtidas pastilhas das amostras dos catalisadores,  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$  e MF (12,8 mg, 14,5 mg e 11,2 mg, respectivamente). As pastilhas foram tratadas a 400°C por 1h, com taxa de aquecimento de 10°C/min e pressão de  $4,0 \times 10^{-6}$  KPa e submetidas a três pulsos de ar nesta temperatura. Em seguida, as amostras pastilhas foram mantidas sob vácuo ( $4,0 \times 10^{-6}$  KPa) por mais 30 min. A adsorção de Piridina (py) na superfície das pastilhas foi realizada a 25°C por 30 min, enquanto a dessorção a 25°C por 15 min. Foram obtidos espectros das pastilhas antes e após a adsorção de py, sob temperatura ambiente. A quantidade de sítios ácidos foi estimada com base na banda localizada próxima a  $1443\text{cm}^{-1}$  e seguiu a metodologia descrita previamente na literatura (TAMURA; SHIMIZU; SATSUMA, 2012). Os valores quantificados foram normalizados pela massa de cada pastilha.

## 5 Resultados

Neste capítulo serão, inicialmente, apresentados e discutidos os resultados obtidos nos testes catalíticos, de forma a demonstrar o desempenho na reação de obtenção do isobuteno a partir do etanol de todos os catalisadores obtidos neste estudo, acompanhados pelos testes em leito duplo. Em seguida, serão apresentados os resultados dos testes de isoconversão. Por fim, serão mostrados os resultados das caracterizações referentes apenas ao catalisador de mistura física e seus óxidos de referência, agrupadas e discutidas nos seguintes conjuntos: propriedades ácido-base, propriedades texturais, propriedades redox e caracterizações de DRX, XPS e EPR.

### 5.1. Catalisadores a base de In e Zr na reação de obtenção do isobuteno a partir do etanol

O desempenho dos catalisadores na reação de síntese do isobuteno a partir do etanol é apresentado na Figura 27. É importante destacar que todos foram bastante ativos na reação, apresentando uma conversão do etanol de 100%. Os principais produtos obtidos na reação estudada foram acetona, isobuteno, dióxido de carbono e eteno. O  $ZrO_2$  não foi capaz de gerar isobuteno, no entanto, apresentou a maior seletividade para eteno (52%). Já o  $In_2O_3$  foi a que apresentou a maior seletividade para acetona (47%) e uma baixa seletividade para isobuteno (8%), indicando que este óxido não é capaz de promover a reação de condensação da acetona, necessária para gerar isobuteno (CRUZ-CABEZA *et al.*, 2012).

Em relação aos catalisadores preparados, é possível observar que todos apresentaram um desempenho semelhante, demonstrando que os diferentes métodos de preparos utilizados não interferiram no desempenho dos materiais frente à síntese em questão. Tanto o catalisador MF quanto o PD e IM (vide Tabela 1) apresentaram, praticamente, a mesma seletividade de isobuteno (~35%), dióxido de carbono (~25%) e eteno (2%), diferindo apenas na seletividade da acetona,

(12%) onde o PD e IM evidenciam um valor um pouco mais elevado. Esses resultados mostram que através da adição via mistura física de um teor de 7% de  $\text{In}_2\text{O}_3$  no  $\text{ZrO}_2$  foi possível tornar esse catalisador capaz de formar mais isobuteno do que acetona. Estes resultados são bem similares aos obtidos para os catalisadores impregnados de  $\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$  encontrados na literatura. (ZONETTI *et al.*, 2019).

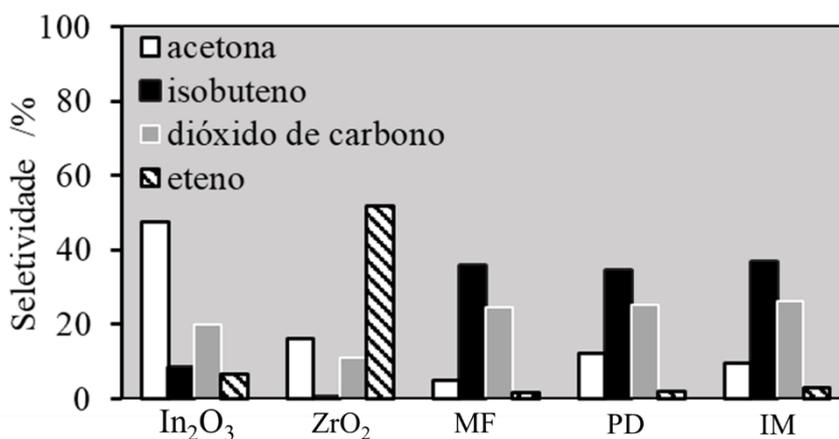


Figura 27 – Desempenho dos catalisadores no teste catalítico em um único leito, à 450°C, 100mg, composição da mistura gasosa de  $\text{N}_2:\text{H}_2\text{O}:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 91:8:1\%$  vol., e vazão  $40\text{mLmin}^{-1}$ .

Na tentativa de compreender melhor os catalisadores estudados e verificar se a produção de isobuteno está relacionada com o contato entre os dois óxidos, foram realizados os testes em leito duplo, cujos resultados são apresentados na Figura 28.

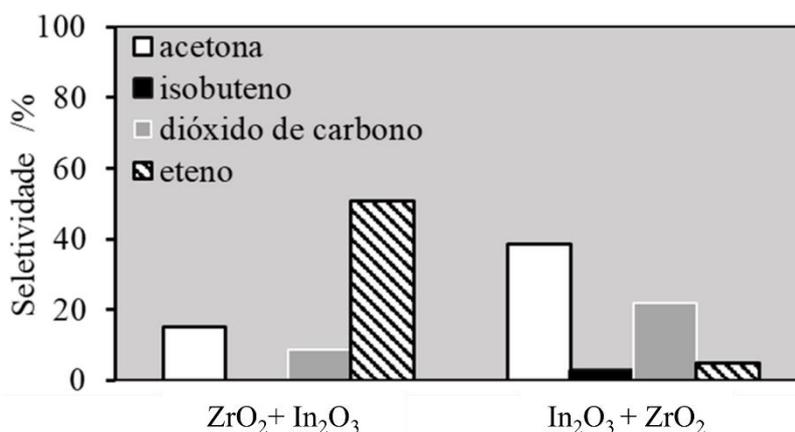


Figura 28 – Desempenho dos catalisadores no teste catalítico em leito duplo, à 450°C, 100mg (7,3mg de  $\text{In}_2\text{O}_3$  e 94,7mg de  $\text{ZrO}_2$ ), composição da mistura gasosa de  $\text{N}_2:\text{H}_2\text{O}:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}=91:8:1\%$  vol., e vazão  $40\text{mLmin}^{-1}$

Como se verifica, para o leito onde a mistura reagente entra em contato primeiro com o  $ZrO_2$  e depois com o  $In_2O_3$  (caso 2), o eteno é o principal produto (51%) observado, seguido pela acetona (15%) e pelo dióxido de carbono (9%). Um pouco de propeno também pode ser observado, mas com seletividade inferior a 8% (dado não apresentado). Em relação ao leito do caso 1 ( $In_2O_3+ZrO_2$ ), o produto principal é acetona (38%), seguido pelo dióxido de carbono (22%) e pelo eteno (5%). Em ambos os casos, não houve a formação significativa de isobuteno, foram observados traços de metano e propeno (dados não apresentados no gráfico) e a conversão de etanol foi de 100%. Contudo, é importante destacar que para os dois casos, o balanço em carbono foi próximo a 80%, indicando a presença de espécies formadas não identificadas pelo cromatógrafo ou até mesmo, adsorvidas na superfície do catalisador.

Esses resultados sugerem que a mistura física não é apenas uma simples mistura de óxidos, mas sim um material que resulta numa sinergia e interação entre os óxidos  $ZrO_2$  e  $In_2O_3$ . Nos teste em leito duplo também é observado que o contato entre os óxidos é necessário para que haja formação de isobuteno, indicando um comportamento distinto ao verificado nos catalisadores estudados por Matheus e colaboradores para obtenção de propeno empregando misturas físicas, nos quais o propeno podia ser obtido como produto principal tanto em leito duplo quanto em um único leito. (MATHEUS *et al.*, 2018)

Dessa forma, uma vez verificada a importância do contato entre os óxidos e observado que os três catalisadores, MF, PD e IM, tiveram um comportamento similar na reação de obtenção do isobuteno a partir do etanol, foi selecionada a MF com seus óxidos de referência ( $In_2O_3$  e  $ZrO_2$ ) para um estudo mais aprofundado deste sistema. Vale destacar que, este método se constitui no mais simples preparo. Tal estudo será apresentado nos tópicos a seguir.

### **5.1.1. Desempenho dos óxidos puros e da mistura física na conversão do etanol em testes catalíticos de isoconversão**

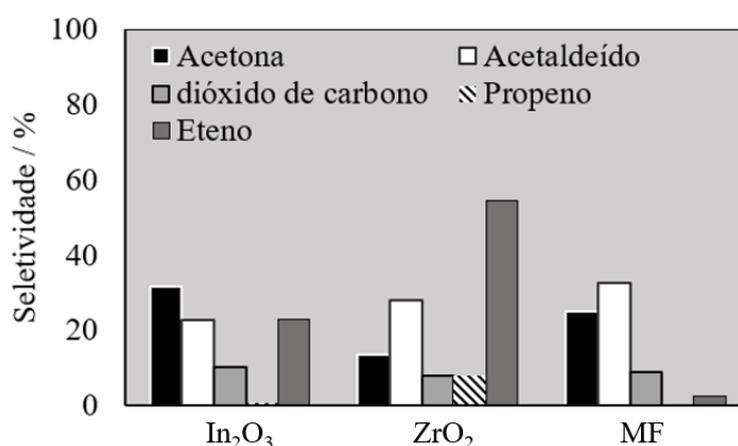
Os desempenhos do catalisador MF e dos óxidos de referência obtidos nos testes de isoconversão (65%) a  $400^\circ C$  é apresentado na Figura 27. A temperatura de  $400^\circ C$  foi escolhida no intuito de diminuir a conversão da reação, tendo em vista que estes catalisadores são muito ativos em temperaturas mais elevadas. Nas

reações em isoconversão, foram variadas as massas dos catalisadores e as vazões usadas para obter um mesmo valor de conversão, sendo calculada a velocidade espacial necessária para atingir 65% de conversão (Tabela 2).

**Tabela 2 – Valores de massa, vazão e velocidade espacial dos catalisadores utilizados em testes de isoconversão (65%) a 400°C**

Catalisador	Massa (mg)	Vazão (Lh <sup>-1</sup> )	Velocidade espacial (Lg <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> )
In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	30	2,4	4788
ZrO <sub>2</sub>	50	2,4	2880
MF	30	10,8	26600

Conforme é apresentado na Figura 29, os principais produtos obtidos pelos três catalisadores foram acetona, acetaldeído e eteno. Os outros produtos também gerados foram dióxido de carbono e propeno (este apenas para a ZrO<sub>2</sub>). É importante destacar que, sob essas condições, não houve a formação de isobuteno, contudo, para a MF houve uma significativa redução na seletividade do eteno, quando comparada ao In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nessas mesmas condições. Esses resultados também foram verificados em outros estudos envolvendo catalisadores impregnados de In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub>. (BRIDI, 2018; ZONETTI *et al.*, 2019).



**Figura 29 – Desempenho dos catalisadores em testes de isoconversão (65%) a 400°C, na reação de conversão do etanol com uma mistura de gases de composição N<sub>2</sub>:H<sub>2</sub>O:C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH=91:8:1% vol, com diferentes valores de velocidade espacial**

A diferença na atividade catalítica da MF em relação aos óxidos de referência é notória nos testes de isoconversão e pode ser demonstrada a partir dos valores de

velocidade espacial (SV, do inglês *space velocity*). Quanto maior o valor de SV, empregada para atingir a conversão desejada mais ativo o catalisador. (BOBROVA *et al.*, 2017; BUCHORI; ISTADI; PURWANTO, 2017). O  $ZrO_2$  foi o que apresentou o menor valor de SV, sugerindo ser o menos ativo para a reação estudada nessas condições. No caso do  $In_2O_3$  foi utilizado um valor intermediário de SV, sendo mais ativa que o  $ZrO_2$  para as mesmas condições de reação. Em contrapartida, o catalisador MF se destaca, pois apresentou maior SV (mais de 5 vezes maior que do  $In_2O_3$ ), sugerindo que este requer um tempo de contato bem menor para obter uma mesma conversão de 65%, sendo mais ativo para a reação. A atividade da MF em converter o etanol é quase uma ordem de grandeza maior que a atividade dos óxidos puros. Este resultado mostra que o comportamento da MF não consiste de uma simples combinação linear dos seus componentes.

### 5.1.2. Temperatura programada de dessorção de Etanol (TPD-etanol)

Os perfis obtidos para os catalisadores MF e  $ZrO_2$  no TPD-etanol são apresentados na Figura 30. Os seguintes compostos foram observados para ambos os catalisadores: etanol, acetaldeído, eteno, metano, dióxido de carbono, hidrogênio e água. Além desses, na MF também foram verificados acetona e isobuteno.

Nos espectros relativos o  $ZrO_2$  é verificado que acetaldeído e eteno (além de água e hidrogênio são dessorvidos em uma mesma temperatura, podendo indicar uma provável competição entre as reações de desidratação e desidrogenação do etanol, conforme verificado na literatura (SMITH *et al.*, 2016). Contudo, o principal produto formado é o eteno, que ocorre próximo a  $300^\circ C$ , demonstrando uma maior tendência desse catalisador em promover a desidratação do álcool sob essas condições. É possível verificar que há também a formação do produto da desidrogenação, acetaldeído, que é dessorvido na mesma faixa de temperatura que a água. A formação simultânea de  $CH_4$  e  $CO_2$  próximo aos  $500^\circ C$  podem indicar a reação de decomposição da acetona. (SUN *et al.*, 2016). Este resultado concorda com os dados de teste catalítico apresentados anteriormente.

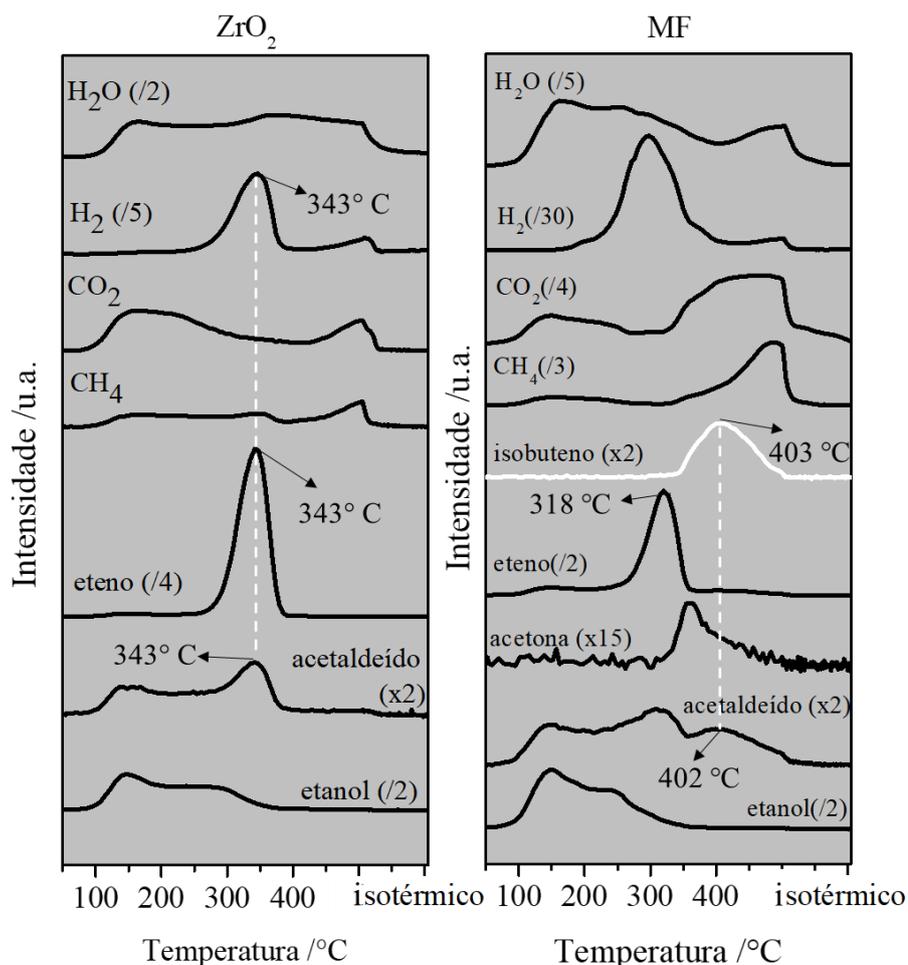


Figura 30 – TPD-etanol dos catalisadores  $ZrO_2$  e MF.

Para a MF é verificado que a dessorção do isobuteno ocorre na mesma faixa de temperatura do acetaldeído (ambos próximos a  $400^\circ\text{C}$ ), indicando que este aldeído pode ser um coproduto da reação de síntese do isobuteno. Recentemente, foi sugerido que a primeira etapa para a geração de isobuteno ocorre por uma desidrogenação oxidativa, na qual o acetaldeído é gerado como produto principal, sendo este oxidado a espécies carboxilatos que, através de uma reação de condensação formam a acetona (ZONETTI *et al.*, 2019). Os espectros de TPD são coerentes com esses resultados, uma vez que é verificada também a dessorção de acetaldeído e acetona em temperaturas inferiores à temperatura de dessorção do isobuteno.

A etapa de formação de isobuteno a partir da acetona ainda não é bem elucidada. Alguns autores têm sugerido a condensação da acetona em uma diacetona álcool, a qual através de um craqueamento gera isobuteno e ácido acético

(CRUZ-CABEZA *et al.*, 2012; VELOSO; MONTEIRO; SOUSA-AGUIAR, 1994). No entanto não foi verificada a dessorção de ácido acético no TPD-etanol da MF, indicando que, possivelmente, essa não deve ser a rota de geração do isobuteno empregando a MF.

Uma outra rota, sugerida por Zaki e colaboradores (2001) propõe que a acetona gera o óxido de mesitila através de uma condensação aldólica. Em seguida, esse óxido se decompõe gerando isobuteno e acetaldeído. (TAGO *et al.*, 2011; ZAKI; HASAN; PASUPULETY, 2001). No TPD de etanol da MF não foi observado o óxido de mesitila, contudo, os produtos isobuteno e acetaldeído foram gerados simultaneamente. É possível que esse intermediário seja formado, mas rapidamente, seja convertido nesses dois produtos (isobuteno e acetaldeído).

### 5.1.3. Temperatura programada de dessorção da acetona (TPD-acetona)

O TPD-acetona foi realizado no intuito de compreender o mecanismo de formação de isobuteno a partir da acetona. Os perfis obtidos para os catalisadores MF e ZrO<sub>2</sub> são apresentados na Figura 31. Não se observa a formação de isobuteno para nenhum dos dois catalisadores. Além disso, os principais produtos dessorvidos podem ser atribuídos a uma reação de decomposição da acetona, a qual gera CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> (SUN *et al.*, 2016). Alguns autores têm sugerido que essa reação de decomposição ocorre nos mesmos sítios de condensação das moléculas de acetona, indicando uma possível competição entre as reações de condensação e decomposição. (SMITH *et al.*, 2016; ZAKI; HASAN; PASUPULETY, 2001).

Dentre as características interessantes que podem ser observadas nos espectros da MF tem-se a geração de CO<sub>2</sub> em temperaturas inferiores a 200°C associada ao maior consumo de acetona em temperaturas relativamente baixas (<200°C). Na literatura, a reação de decomposição da acetona é relatada em temperaturas superiores à 300°C (SUN *et al.*, 2016). Possivelmente, a presença da In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na superfície da ZrO<sub>2</sub> pode estar favorecendo essa decomposição. Isso mostra que a MF pode estar sendo mais ativa para uma reação indesejada.

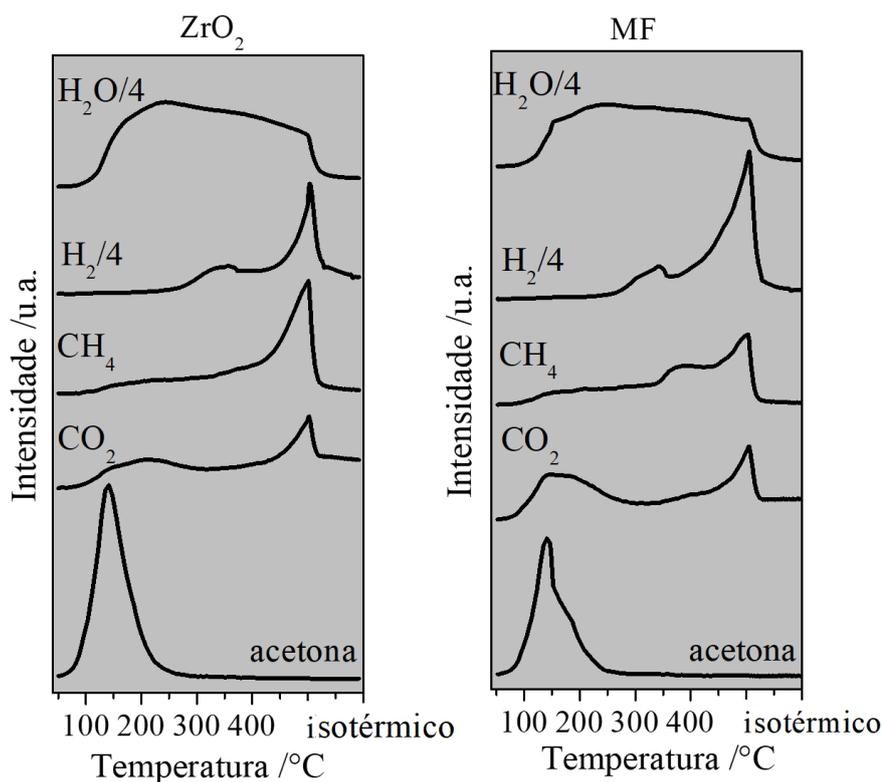


Figura 31 – TPD-acetona dos catalisadores MF e  $ZrO_2$

## 5.2. Propriedades texturais dos catalisadores MF, $In_2O_3$ e $ZrO_2$

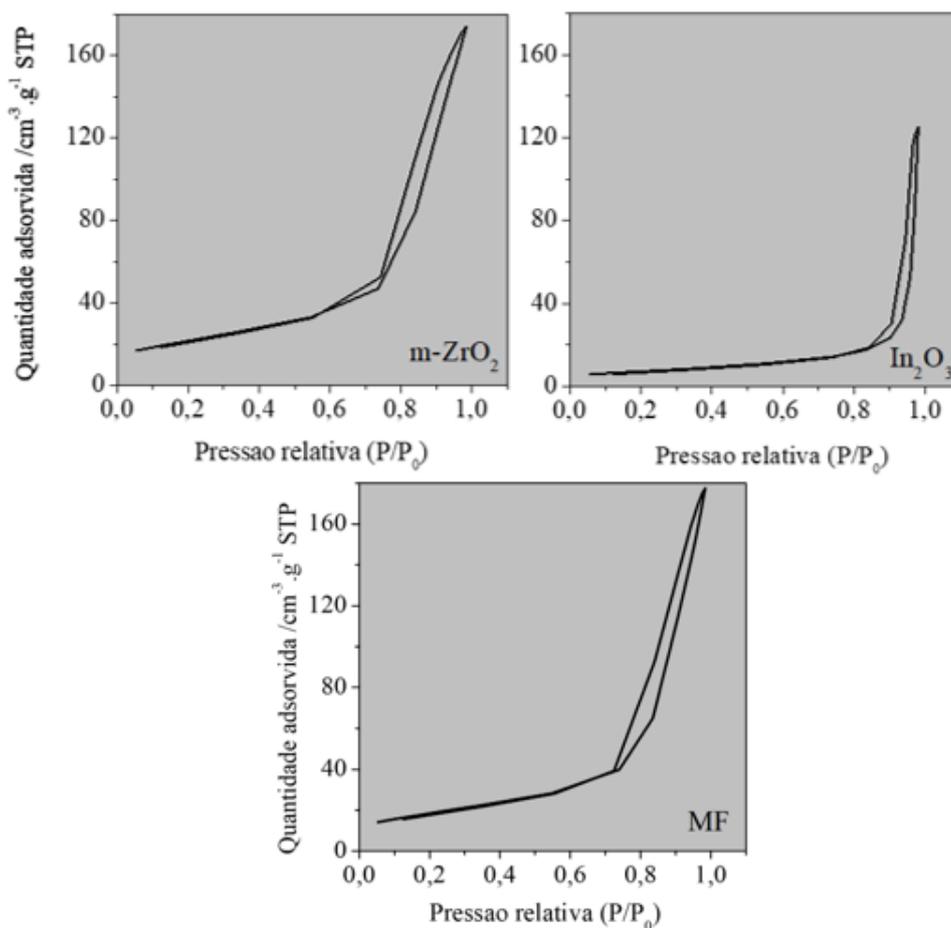
### 5.2.1. Medida de área específica, isothermas de fisissorção e distribuição de tamanho de poros (BJH)

As análises de fisissorção de  $N_2$  e de BJH foram realizadas visando determinar a área superficial ( $S$ ), obter as isothermas de adsorção/dessorção de  $N_2$  e verificar a distribuição de tamanho de poros dos catalisadores. A Tabela 3 apresenta os resultados de área superficial obtidos para a MF e seus óxidos de referência. Verifica-se que houve uma discreta redução na área específica do catalisador MF, em comparação ao componente em maior quantidade, o  $ZrO_2$

Tabela 3 – Área superficial dos catalisadores obtidas pelo método BET e tamanho médio dos poros.

Catalisador	$S$ ( $m^2/g$ )
$ZrO_2$	77
$In_2O_3$	25
MF	66

As isotermas de adsorção/dessorção obtidas são exibidas na Figura 32. Os três catalisadores analisados apresentam isotermas do tipo IV(a), de acordo com a classificação da IUPAC. Esse tipo de isoterma é típico de adsorventes mesoporosos, na qual a condensação capilar é acompanhada por um fenômeno de histerese (que ocorre quando a largura do poro é maior do que uma certa largura crítica e a curva de dessorção não coincide com a de adsorção) (THOMMES *et al.*, 2015). Dos três catalisadores, o  $\text{In}_2\text{O}_3$  foi o que apresentou o mais baixo consumo de nitrogênio e a menor área específica. Além disso, é possível considerar que não houve diferença significativa no consumo de  $\text{N}_2$  adsorvido pela MF e  $\text{ZrO}_2$ , resultado consistente com a pequena quantidade de  $\text{In}_2\text{O}_3$  na MF.



**Figura 32** – Isotermas de adsorção/dessorção de  $\text{N}_2$  dos catalisadores  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$  e MF

Os resultados para a distribuição de tamanho de poros de cada amostra são apresentados na Figura 31. É verificado que todos os catalisadores apresentaram

distribuição monomodal, com diâmetro predominante na região dos mesoporos (2-50nm). Porém, para o  $\text{In}_2\text{O}_3$  são observado alguns poros ligeiramente maiores com diâmetros na região de macroporos (>50nm) (THOMMES *et al.*, 2015). Em relação à MF, não foi verificada a redução no diâmetro, contudo houve um discreto alargamento no perfil da curva, possivelmente causado pela presença do  $\text{In}_2\text{O}_3$ , que possui poros de tamanho maior.

Na distribuição de poros é válido destacar a redução no volume de poros entre a MF e o  $\text{ZrO}_2$ , podendo ser um indicativo da obstrução desses poros pela presença da  $\text{In}_2\text{O}_3$  na superfície da MF, que resulta também em menor área superficial (vide Tabela 3).

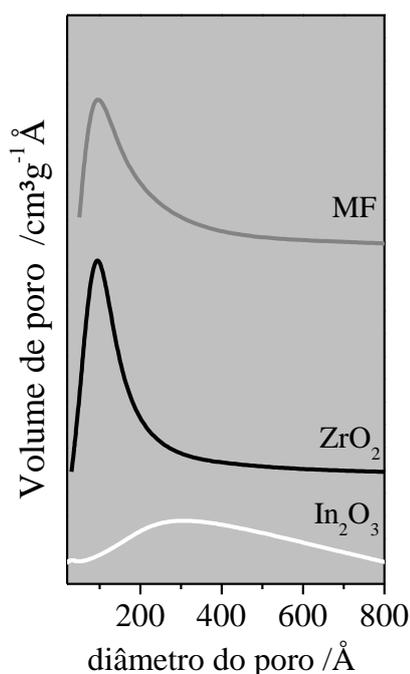


Figura 33 – distribuição de diâmetro de poros para os catalisadores  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$  e MF

### 5.3. Investigação das propriedades ácido-base dos catalisadores selecionados e a competição entre as reações de desidratação/desidrogenação de álcoois via TPD de isopropanol

A investigação das propriedades ácido-base do  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$  e MF foi realizada empregando duas técnicas distintas: Espectroscopia de Infravermelho com dessorção de piridina (IV-py) e TPD- $\text{CO}_2$ . Enquanto o TPD-isopropanol, foi usado para verificar a competição ente as propriedades desidratantes e desidrogenantes

destes catalisadores. Os resultados de cada técnica serão apresentados nos tópicos seguintes.

### 5.3.1. Análise espectroscópica na região do Infravermelho empregando a piridina como molécula sonda

A análise de IV-py foi realizada para verificar a quantidade, força e tipo de sítios ácidos na superfície dos catalisadores estudados. A Figura 34 mostra os espectros obtidos para a dessorção de piridina à temperatura ambiente (25°C). Para a  $ZrO_2$  são verificadas duas bandas principais em  $1604\text{cm}^{-1}$  e  $1443\text{cm}^{-1}$ , que são um indicativo da presença de sítios ácidos de Lewis na superfície desse catalisador (KOMANOYA *et al.*, 2015; ONFROY *et al.*, 2003; ZONETTI *et al.*, 2010). A MF também exibe essas duas bandas, sendo uma em  $1604\text{ cm}^{-1}$  e outra em  $1443\text{ cm}^{-1}$ , sugerindo que os mesmos tipos de sítios (ácidos de Lewis) do  $ZrO_2$  estão presentes nesse catalisador. Em relação ao  $In_2O_3$ , não foi possível observar as bandas referentes a adsorção da piridina, demonstrando que esse óxido é menos ácido do que o  $ZrO_2$  e a MF.

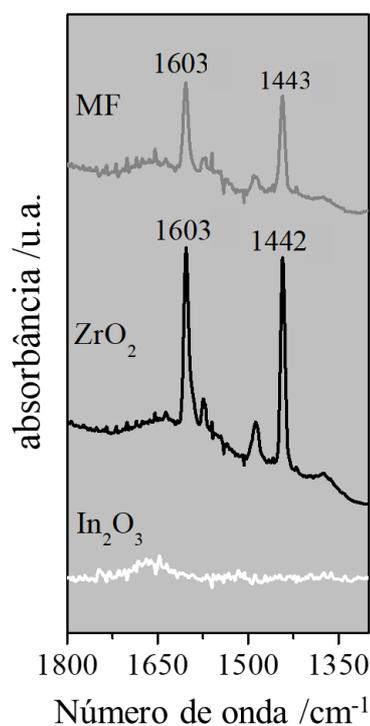


Figura 34 – Espectros de infravermelho após dessorção de piridina a 25°C para os catalisadores  $In_2O_3$ ,  $ZrO_2$  e MF

Na literatura, é descrito que as frequências de vibração associadas ao anel da molécula de piridina podem ser mais ou menos deslocadas nos espectros devido à interação deste anel com os sítios ácidos de Lewis (ZONETTI *et al.*, 2011). O modo 8a é considerado o mais sensível a esse deslocamento e está localizado na frequência de  $1583\text{cm}^{-1}$  para a piridina fisicamente adsorvida (por forças de Van de Waals) (BINET; DATURI; LAVALLEY, 1999; BUSCA, 1998). Essa banda pode ser deslocada para maiores valores dependendo da força dos sítios ácidos, quanto maior a força, maior será o deslocamento observado. Alguns estudos indicam que os óxidos  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  deslocam, respectivamente, 10, 27 e  $42\text{cm}^{-1}$  (BINET; DATURI; LAVALLEY, 1999). Considerando que o deslocamento das nossas amostras está em torno de  $20\text{cm}^{-1}$ , a força ácida destes sítios é menor que a  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{TiO}_2$  e maior que a força dos sítios ácidos da  $\text{CeO}_2$ .

A quantidade de sítios ácidos de Lewis na superfície dos catalisadores é diretamente proporcional a intensidade das bandas destacadas (DATURI; APPEL, 2002). A Tabela 4 apresenta uma análise quantitativa verificada no IV-py para a MF e  $\text{ZrO}_2$ . Pela razão entre a área das bandas associadas aos sítios ácidos e a massa da amostra é observado que MF tem sua acidez reduzida na superfície, quando comparada à  $\text{ZrO}_2$ .

**Tabela 4 – Quantidade estimada de sítios ácidos de Lewis na superfície dos catalisadores MF e  $\text{ZrO}_2$ , considerando a banda em  $1603\text{cm}^{-1}$**

Catalisador	Área/massa (u.a./g)
$\text{ZrO}_2$	0,22
MF	0,14

Cabe neste tópico uma comparação com o resultado esperado pela redução do percentual molar de  $\text{ZrO}_2$  na MF. Como a massa molar do  $\text{In}_2\text{O}_3$  é de 277,6 u.a e a da  $\text{ZrO}_2$  é 123,2 u.a, logo, 7% de  $\text{In}_2\text{O}_3$  em massa corresponderia a 3,5% molar na MF. Isso corresponderia a um valor de 0,15 Área/massa (u.a./g) na MF. Tendo em vista que não houve adsorção de py na superfície da  $\text{In}_2\text{O}_3$ , esses resultados podem indicar que a mistura física levou à formação de um catalisador com superfície ativa distinta.

Uma explicação possível para a redução da acidez pode ser sugerida pela oclusão dos sítios ácidos da  $\text{ZrO}_2$  devida à presença da  $\text{In}_2\text{O}_3$ . Vale destacar que as

características dos sítios da MF são as mesmas da  $ZrO_2$  (vide frequências). Aparentemente só o número de sítios se alterou, sugerindo a oclusão de sítios da  $ZrO_2$ . Essa explicação pode ser reforçada pelos resultados encontrados na análise de distribuição de poros, na qual foi observada uma redução do volume de poros na MF (Figura 33). No entanto, apenas o fenômeno de oclusão dos sítios não é suficiente para explicar o desempenho do catalisador MF na síntese do isobuteno a partir do etanol, sendo necessária as demais análises que investiguem a superfície e o *bulk* desse catalisador.

### 5.3.2. Temperatura programada de dessorção do $CO_2$ (TPD- $CO_2$ )

A análise de TPD- $CO_2$  foi utilizada para avaliar o número de sítios básicos dos catalisadores. Os espectros obtidos são apresentados na Figura 35. Nas três curvas é possível observar quatro picos principais de consumo de  $CO_2$ , conforme observado na Figura 35.

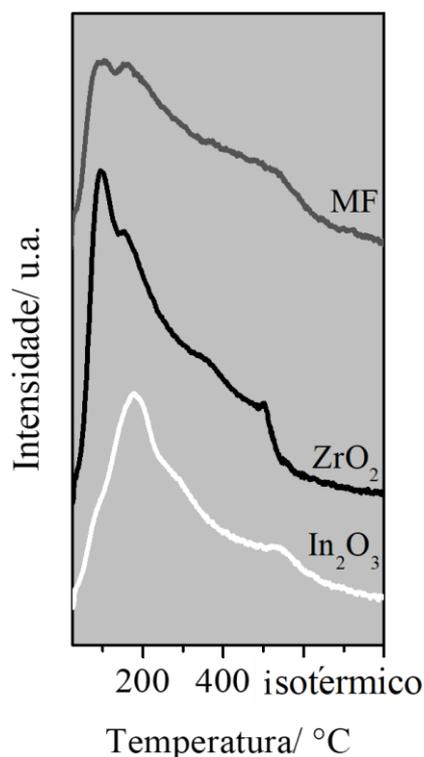


Figura 35 – Espectros de TPD- $CO_2$  para os catalisadores  $In_2O_3$ ,  $ZrO_2$  e MF

A quantificação dos sítios básicos fracos, médios e fortes dos catalisadores foi realizada a partir a deconvolução dos espectros em curvas gaussianas (Anexo A). Os sítios foram classificados conforme sugerido na literatura, sendo considerados fracos aqueles cujo máximo da curva é inferior a 170°C, médios entre 170°C e 270°C e fortes acima de 270°C (CARVALHO *et al.*, 2012).

Os resultados da quantificação dos sítios básicos são apresentados na Tabela 5. Verifica-se que o número de sítios básicos fortes da MF é o maior do conjunto, Já o ZrO<sub>2</sub> apresenta o menor número de sítios fortes e o maior número de sítios totais. É possível verificar que o número de sítios básicos da MF não se refere a uma combinação linear dos dois óxidos.

Esses resultados estão de acordo com os obtidos no TPD-isopropanol, na qual a MF apresentou um comportamento diferenciado dos óxidos de referência (In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e ZrO<sub>2</sub>), tendo uma tendência superior o ZrO<sub>2</sub> para a desidrogenação do isopropanol.

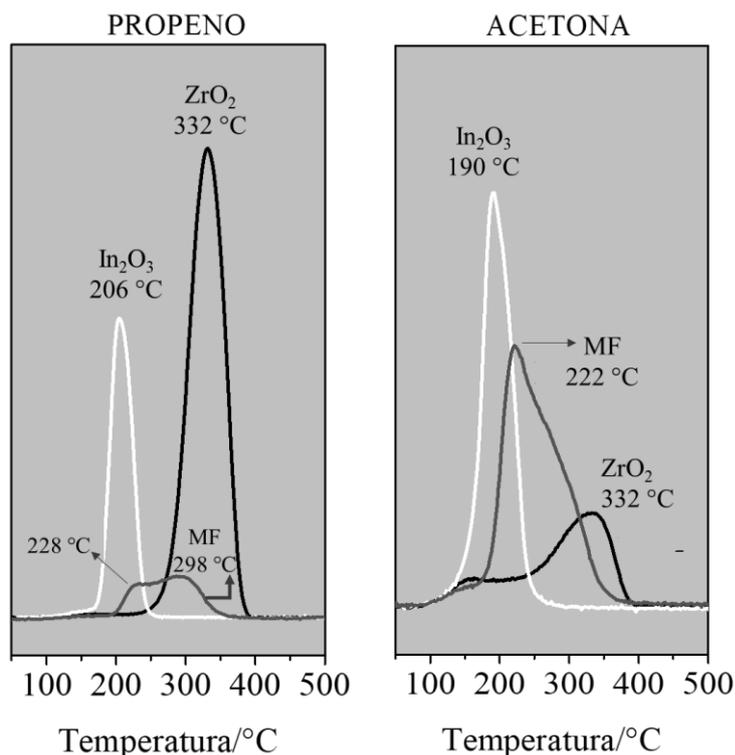
**Tabela 5 – Número de sítios básicos para os catalisadores In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub> e MF**

amostra	Número de sítios básicos ( $\mu\text{molg}^{-1}$ )			
	Fraco	Médio	Forte	Total
In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	54	54	39	147
ZrO <sub>2</sub>	79	72	27	178
MF	53	57	49	159

O aumento da basicidade na MF, e principalmente, o aumento no número sítios básicos fortes é uma característica favorável para a síntese da acetona a partir de espécies acetatos, conforme sugerido pela literatura (RODRIGUES *et al.*, 2013; SILVA-CALPA *et al.*, 2017). Estes sítios básicos fortes são, de modo geral, importantes nas condensações seja dos acetatos para acetona, seja na condensação da acetona na geração de compostos C4. Essa característica pode estar associada ao melhor desempenho desse catalisador na síntese de isobuteno, tendo em vista que a formação da acetona é uma das etapas para a formação desse hidrocarboneto. (CRUZ-CABEZA *et al.*, 2012; SMITH *et al.*, 2016).

### 5.3.3. Temperatura programada de dessorção do isopropanol (TPD-isopropanol)

A análise da competição entre a desidratação do etanol e a sua desidrogenação a acetaldeído é relevante para qualquer reação que empregue este álcool como matéria-prima. A conversão de isopropanol é uma reação modelo que pode ser usada para este fim (CHAGAS *et al.*, 2018; MATHEUS *et al.*, 2018). Neste trabalho empregou-se a termodessorção do isopropanol para estudar a atividade dos catalisadores frente a desidratação e desidrogenação de álcoois. Na Figura 36 são apresentados os resultados obtidos nesta análise. Os espectros mostram que o comportamento do  $ZrO_2$  revela ser este óxido muito mais propenso a formar propeno do que acetona, resultado que é coerente com o comportamento deste óxido nos testes com etanol mostrados acima (formação de eteno). A adição de  $In_2O_3$  no  $ZrO_2$ , formando a MF resultou numa forte diminuição na formação de propeno e um forte aumento na geração de acetona. Já os resultados mostram que o  $In_2O_3$  é capaz de sintetizar tanto propeno quanto acetona, sendo este último com maior intensidade apesar de mostrar baixa acidez (vide resultados da piridina). A razão da intensidade das bandas de formação de acetona/propeno para a  $ZrO_2$ , MF, e  $In_2O_3$  é a seguinte: 0,19, 2,12 e 0,79, respectivamente.



**Figura 36 – TPD-Isopropanol: espectros do propeno ( $m/z=41$ ) e espectros da acetona ( $m/z=43$ )**

Uma característica interessante nestes resultados é que, também nesta análise, a MF não se comporta como uma combinação linear dos seus componentes, principalmente no que se refere à formação de propeno. A razão acetona/propeno mostra que houve uma maior tendência à desidrogenação na MF.

Na literatura três mecanismos são considerados possíveis para a desidratação de álcoois (VÉDRINE, 2015): o primeiro ocorre via eliminação unimolecular (E1), no qual é gerado um intermediário de carga positiva e envolve a abstração do grupo OH dos sítios de Brønsted, que são considerados sítios ácidos fortes. O segundo mecanismo ocorre por uma eliminação bimolecular (E2) do tipo  $\beta$ , o qual envolve um par de sítios ácido-base, no qual o grupo OH é eliminado. Sítios ácidos fortes promovem este mecanismo. O terceiro mecanismo trata-se de uma eliminação unimolecular via base conjugada (E1cb), no qual a geração de propeno está associada à existência de sítios básicos fortes e sítios ácidos médios ou fracos.

Para o  $ZrO_2$  e  $In_2O_3$  não é esperado que a formação de propeno ocorra por E1, uma vez que esses não apresentam sítios ácidos de Brønsted (vide adsorção de piridina). De acordo com os resultados encontrados por Chagas em 2018, o mecanismo de formação de propeno mais provável na fase monoclinica do  $ZrO_2$

(m-ZrO<sub>2</sub>) é associado ao E1cb, devido à presença de sítios básicos fortes e ácido médios (CHAGAS *et al.*, 2018), o que é consistente com os dados de adsorção de CO<sub>2</sub> e piridina já apresentados. Esses dados estão também de acordo com os resultados encontrados para catalisadores impregnados de In/m-Zr estudados recentemente, nos quais a ZrO<sub>2</sub> apresentou menor tendência para desidrogenar. (BRIDI, 2018; ZONETTI *et al.*, 2019) No caso do In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, este óxido deve também seguir este mecanismo apesar da baixa acidez.

Em relação à desidrogenação, é necessário que haja um par de sítios ácido (médio ou fraco) e básico (forte), para que ocorra a produção de cetona e água. (DI COSIMO *et al.*, 1998). No mecanismo descrito pela literatura, o álcool é adsorvido pelos sítios ácidos e, em seguida, tem o próton H da hidroxila abstraído pelos sítios básicos, levando à formação de alcóxidos. Em um outro sítio básico, a acetona é produzida a partir da abstração de um  $\alpha$ -H do alcóxido (CHAGAS *et al.*, 2018; DI COSIMO *et al.*, 1998). A formação da acetona nos três sólidos deve seguir este mecanismo.

Ambos os mecanismos citados dependem também da natureza dos sítios e do arranjo atômico. Observando os resultados apresentados na Figura 31 pode-se inferir que o comportamento da MF não se refere somente às suas propriedades ácido-básicas medidas anteriormente e ao arranjo atômico dos seus componentes. De fato, os resultados evidenciam importantes alterações na superfície da MF em comparação com In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e ZrO<sub>2</sub>. Vale destacar que o comportamento no TPD de isopropanol destes sólidos é coerente com o desempenho catalítico (Figura 27).

#### 5.4. Propriedades redox dos catalisadores

As propriedades redox do ZrO<sub>2</sub> e da MF foram avaliadas empregando a técnica de TPD-CO enquanto as do In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foram investigadas por uma TPD-H<sub>2</sub>. Destaca-se que não foi realizado a TPD-CO do In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pois esse óxido pode ser facilmente reduzido com CO, podendo causar danos ao equipamento utilizado. Para complementar a caracterização destes sistemas foi utilizada a técnica de espectroscopia de ressonância paramagnética (para a MF e o ZrO<sub>2</sub>).

### 5.4.1. Ressonância Eletrônica Paramagnética (EPR)

Os espectros obtidos pela análise de EPR das amostras de MF e ZrO<sub>2</sub> oxidadas são apresentados na Figura 37.

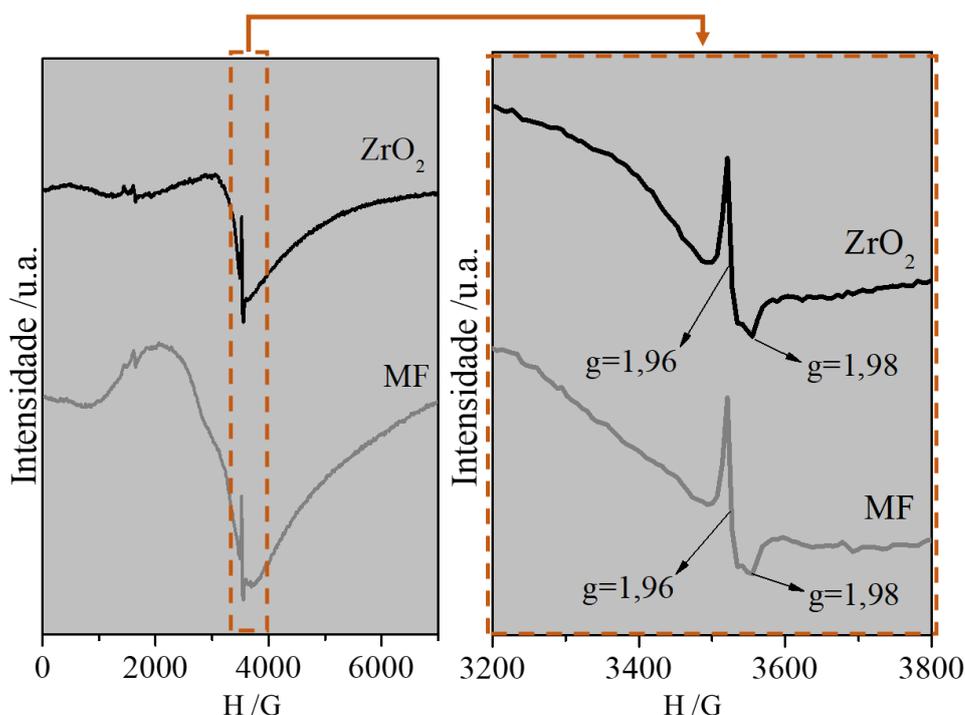


Figura 37 – Espectro de EPR para as amostras ZrO<sub>2</sub> e MF reduzidas e oxidadas.

Nos espectros da ZrO<sub>2</sub> são verificados sinais paramagnéticos em  $g=1,98$  e  $g=1,96$ , atribuídos aos cátions Zr<sup>3+</sup>. (GIONCO *et al.*, 2013; ZONETTI *et al.*, 2019). Zhang e colaboradores (2018) reforçam que o forte sinal em  $g=1,98$  é característico desses cátions Zr<sup>3+</sup>, que são formados após a captura de 1 elétron dos cátions Zr<sup>4+</sup> adjacentes das vacâncias de oxigênio, enquanto o ombro em  $g=1,96$  pode ser relacionado com a presença de elétrons deslocalizados (ZHANG *et al.*, 2018).

Na MF oxidada são verificados os mesmos sinais paramagnéticos em  $g=1,98$  e  $g=1,96$ , atribuídos aos cátions Zr<sup>3+</sup>, além de um largo sinal ferromagnético (entre 1000 – 6000G) associado aos agregados de vacâncias (ZONETTI *et al.*, 2019).

A presença desses sítios Zr<sup>3+</sup>, que podem ser chamados como sítios coordenativamente insaturados (CUS, do inglês *coordenatively unsaturated site*), é responsável por formar os pares ácido-base Zr<sup>3+</sup>-O<sup>2-</sup>, importantes para a reação em

questão neste estudo. Tais sítios *cus* são importantes para as reações redox, gerando um oxigênio mais lábil. Estes sítios são vizinhos as vacâncias de oxigênio. Por isso são *coordinatively unsaturated*. Eles são sítios ácidos, enquanto as vacâncias, básicos.

O aumento na quantidade de vacâncias na MF pode ser verificado pela área das curvas espectrais, apresentadas na Tabela 6. É importante destacar que o aumento na área relacionadas as vacâncias na MF têm uma contribuição muito maior dos agregados de vacâncias.

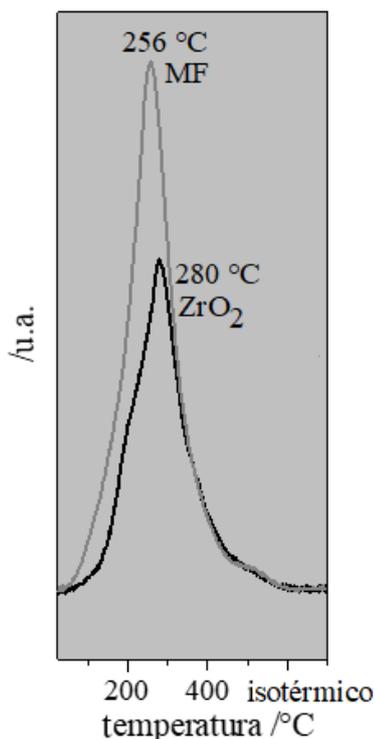
**Tabela 6 – Área total dos picos obtidos na análise de EPR**

Amostra	Vacâncias (área total)	Área dos picos (TPD-CO)
ZrO <sub>2</sub> Oxidada	1	0,64
MF Oxidada	4,07	0,94

Sendo assim, a análise de EPR evidencia na MF o efeito sinérgico existente entre a In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e a ZrO<sub>2</sub>, também verificados nos catalisadores impregnados de In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> estudados recentemente. (MARTIN *et al.*, 2016b; ZONETTI *et al.*, 2019).

#### **5.4.2. Temperatura programada de dessorção do CO (TPD-CO)**

A análise de TPD-CO tem por objetivo comparar as propriedades redox do ZrO<sub>2</sub> e da MF (MARTÍNEZ-ARIAS *et al.*, 2000; PEREIRA-HERNÁNDEZ *et al.*, 2019). Os perfis obtidos para essa análise são apresentados na Figura 38, na qual pode-se notar a diferença entre os espectros dos dois catalisadores analisados, MF e ZrO<sub>2</sub>. Esses resultados demonstram que a capacidade de adsorção do CO aumenta significativamente quando se compara ZrO<sub>2</sub> e MF.



**Figura 38 – Espectros de TPD-CO ( $m/z=44$ ,  $\text{CO}_2$ ) para os catalisadores MF e  $\text{ZrO}_2$**

Esses resultados demonstram que a capacidade de adsorção do CO se aumenta significativamente quando se compara  $\text{ZrO}_2$  e MF. Observando as bandas de dessorção de  $\text{CO}_2$  da MF e do  $\text{ZrO}_2$ , verifica-se que no caso do MF, o  $\text{CO}_2$  é formado em temperaturas um pouco mais baixas, (256 °C) que o  $\text{ZrO}_2$  (280°C). Além disso, a MF é capaz de formar  $\text{CO}_2$  em maior quantidade, o que também pode ser percebido calculando a razão entre as áreas abaixo das curvas de cada espectro, na qual é verificado um aumento de aproximadamente 45% na formação de  $\text{CO}_2$  pela MF em relação ao  $\text{ZrO}_2$ . É válido destacar que todo o CO adsorvido foi consumido na reação.

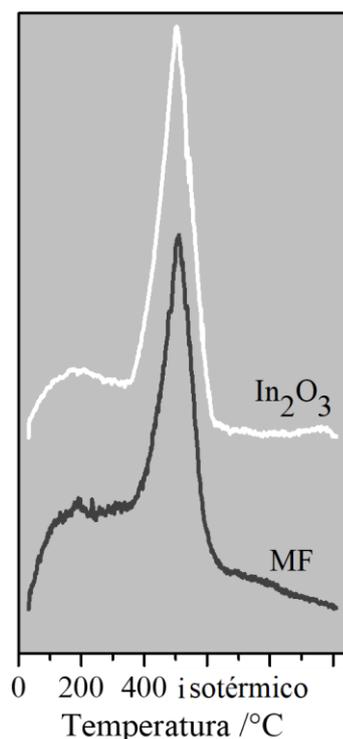
Na literatura é discutido que a oxidação para  $\text{CO}_2$  em catalisadores de  $\text{In}_2\text{O}_3$  se inicia com a adsorção do CO (molécula básica) no átomo de In superficial (sítio ácido). Em seguida, o CO interage com oxigênio superficial da rede cristalina e, por fim, o  $\text{CO}_2$  é dessorvido e as vacâncias de oxigênio são criadas. (DOU *et al.*, 2018; KIM; PRADHAN; SOHN, 2013). Outros estudos, envolvendo catalisadores de CuO e  $\text{CeO}_2$  também sugerem que o CO adsorvido é oxidado à  $\text{CO}_2$  utilizando o oxigênio da rede do catalisador, e ainda destacam o papel das vacâncias de oxigênio no aumento da atividade para a oxidação do CO, indicando que essas podem atuar

como sítios ativos para essa reação. (GURBANI *et al.*, 2010; QI *et al.*, 2012). É destacado que a presença dos sítios CUS de  $Zr^{+3}$ , que pode ser uma consequência das vacâncias de oxigênio, observados pelo EPR tanto para a MF quanto para a  $ZrO_2$  pode estar associada às propriedades redox desses dois catalisadores, devido à formação de um oxigênio mais lábil, que pode ser mais facilmente removido da superfície desses materiais.

Os dados apontam que a presença simultânea de  $In_2O_3$  e  $ZrO_2$  favorece a oxidação do CO em  $CO_2$  utilizando o oxigênio da rede cristalina do  $In_2O_3$  ou do  $ZrO_2$ , e demonstram que a MF tem uma melhor redutibilidade quando comparada com a  $ZrO_2$  pura. Verifica-se também uma maior adsorção de CO pela mistura quando comparada com a  $ZrO_2$ .

#### 5.4.3.Redução a temperatura programada (TPR- $H_2$ )

A análise de TPR- $H_2$  foi realizada no intuito de avaliar a redutibilidade do  $In_2O_3$  na MF. A Figura 39 mostra os espectros obtidos para a MF e o  $In_2O_3$  nesta análise. Em ambos os espectros é possível observar um pico largo com um máximo em aproximadamente  $500^\circ C$  que pode ser atribuído à redução do *bulk* do  $In_2O_3$  para  $In_2O_{3-x}$ , exibindo um perfil de acordo com resultados previamente descritos na literatura (TAN *et al.*, 2015). Esse máximo em  $500^\circ C$  coincide com o início de uma condição isotérmica, mas tanto o  $In_2O_3$  quanto a MF não alcançam uma linha de base (ZONETTI *et al.*, 2019), mostrando que a reação ainda ocorria após 30min a  $500^\circ C$ . Destaca-se ainda que não foi verificada a presença de In metálico (líquido) nas amostras, confirmando que o processo de redução do  $In_2O_3$  não se completou.



**Figura 39 – Espectro de TPR-H<sub>2</sub> para os catalisadores MF e In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

No espectro da In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> é observada uma segunda região localizada na faixa de 100°C-270°C, a qual pode ser associado a redução superficial destes óxidos. Na MF um pico um pouco mais intenso nesta mesma região é observado no espectro. O consumo de H<sub>2</sub> experimental verificado para a MF e o In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foram similares e são apresentados na Tabela 7. No consumo calculado para a MF foi considerado apenas a massa de In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> presente na mistura.

A redução via H<sub>2</sub> pressupõe a dissociação do H<sub>2</sub> sobre o material a reduzir. Os resultados obtidos sugerem que o In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e a MF não são capazes de dissociar de forma efetiva o H<sub>2</sub>. Então este tipo de medida parece pouco conveniente para estudar as amostras em questão.

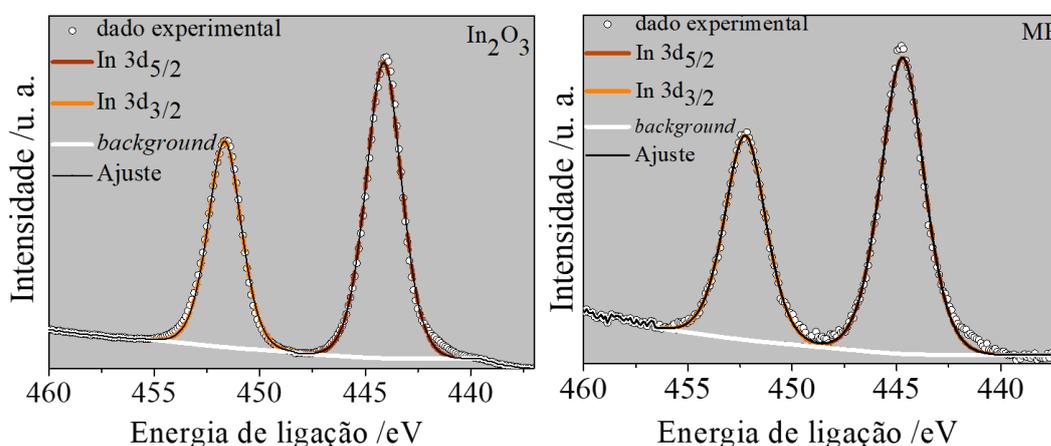
A redução observada ocorre em alta temperatura e a dissociação nesta condição deve ser favorecida. No caso, por exemplo, do CeO<sub>2</sub> é sabido que este óxido dissocia o H<sub>2</sub>.

**Tabela 7 – Consumo de H<sub>2</sub> experimental verificado para os catalisadores In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e MF no TPR-H<sub>2</sub>**

Catalisador	Consumo (μmol/g)
In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,13x10 <sup>4</sup>
MF	1,05x10 <sup>4</sup>

### 5.5. Espectroscopia de Fotoelétrons Induzidos por Raios-X (XPS)

A análise de XPS foi realizada para investigar as espécies presentes na superfície da MF. A Figura 40 exibe os espectros com deconvoluções para a região In 3d para o In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> puro e a MF.



**Figura 40 – Espectros de XPS da região In 3d na In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e na MF**

Em relação ao perfil observado nos espectros, para o In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> puro são verificados dois picos assimétricos e alargados em 444,1 eV e 451,7 eV ( $\pm 0,3$  eV), respectivamente, característicos do splitting spin-órbita 3d<sub>5/2</sub> e 3d<sub>3/2</sub> do In<sup>3+</sup>. (DANG *et al.*, 2018; FENG *et al.*, 2019). Na MF esses picos sofrem um deslocamento de aproximadamente 0,7 eV para maiores energias de ligação, sendo localizados, em 444,8 eV e 452,3 eV ( $\pm 0,3$  eV). Este deslocamento maior que o desvio padrão sugere que as propriedades eletrônicas do In<sup>3+</sup> na MF foram alteradas pela presença do ZrO<sub>2</sub> nas vizinhanças.

Na Figura 41 são apresentados os espectros com suas deconvoluções para a região 3d do ZrO<sub>2</sub> e da MF. Em ambos catalisadores foram obtidas duas curvas após a deconvolução. Para o ZrO<sub>2</sub> pura são observados dois picos assimétricos principais

em 181,4 eV e 183,9 eV ( $\pm 0,3$  eV), atribuídos ao splitting spin-órbita  $3d_{5/2}$  e  $3d_{3/2}$  do  $Zr^{4+}$  (JIA *et al.*, 2019; ZHANG *et al.*, 2019). Na MF, esses picos são verificados em 181,4 eV e 183,9 eV ( $\pm 0,3$  eV), indicando que não há modificações nas energias de ligação para a região Zr 3d do  $ZrO_2$  na MF.

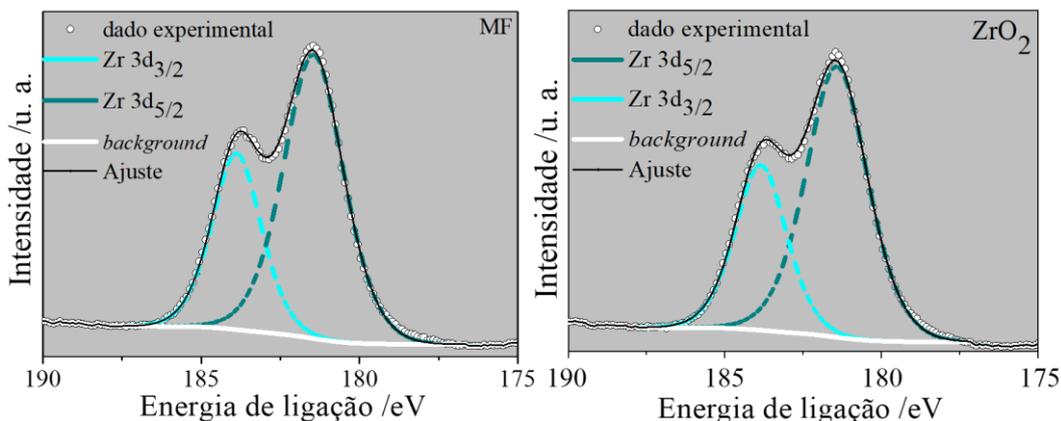


Figura 41 – Espectros de XPS da região Zr 3d para os catalisadores  $ZrO_2$  e MF

Em relação à região O1s, observa-se que a MF e a  $ZrO_2$  apresentam um perfil bastante semelhante, conforme demonstrado na Figura 42.

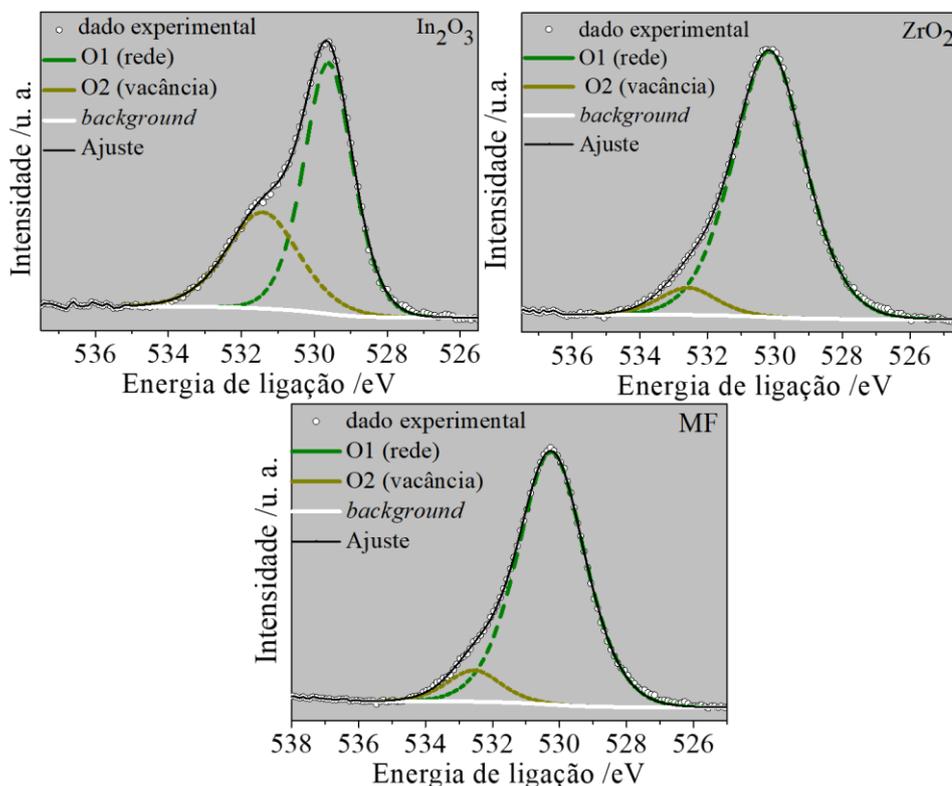


Figura 42 – Espectros da região O 1s para os catalisadores  $In_2O_3$ ,  $ZrO_2$  e MF

O pico em 530,2 eV em ambos os espectros pode ser atribuído ao oxigênio ligado ao metal, nesse caso o  $Zr^{4+}$ , e o pico em 532,6 eV na  $ZrO_2$  pode ser associado às espécies de oxigênio adsorvidas nas vacâncias. (DANG *et al.*, 2018) Da mesma forma é atribuído para a MF, sendo o pico em 530,2 eV associado ao oxigênio ligado ao metal (Zr-O) e o pico em 532,6 eV pode ser associado às espécies de oxigênio adsorvidas nas vacâncias. A contribuição da ligação In-O na MF deve ser muito pequena, e portanto, não visualizada na região O1s da MF.

Para o  $In_2O_3$  nesta mesma região, dois picos podem ser observados após as deconvoluções, um principal em 529,6 eV relacionado ao oxigênio da rede e outro em 531,4 eV atribuído às espécies adsorvidas nas vacâncias. (FENG *et al.*, 2019)

A Tabela 8 mostra um resumo dos dados de energia de ligação das regiões de interesse, bem como a razão de átomos de In e Zr na superfície do catalisador MF, obtida após a quantificação por região dos espectros. Comparando a razão atômica entre os átomos de In e Zr obtida pela análise de XPS e a teórica (*bulk*), é verificado que a superfície da mistura se encontra enriquecida em átomos de In.

**Tabela 8 – Energias de ligação obtidas por XPS para as regiões In 3d, Zr 3d e razão In/Zr na superfície do catalisador MF.**

Catalisador	Energia de ligação (eV)						Razão In/Zr	
	In 3d		Zr 3d		O 1s		XPS	teórica
	3d <sub>5/2</sub>	3d <sub>3/2</sub>	3d <sub>5/2</sub>	3d <sub>3/2</sub>	O1	O2		
ZrO <sub>2</sub>	-	-	181,4	183,9	530,2	532,6	-	-
In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	444,1	451,7	-	-	529,6	531,4	-	-
MF	444,8	452,3	181,4	183,9	530,2	532,6	0,22	0,07

## 5.6. Difração de Raios-X e Refinamento de Rietveld.

Os difratogramas obtidos para cada amostra são apresentados na Figura 43. Para o  $In_2O_3$  foram verificados os picos em 21,5°, 30,6°, 35,5°, 51,1° e 60,7°, os quais foram indexados, respectivamente, às difrações dos planos (112), (222), (040), (044) e (262) da rede cúbica do  $In_2O_3$ , respectivamente (ICSD, PDF 44-1087), sendo esta a única fase observada. Em relação a  $ZrO_2$ , foram verificados os picos principais em 17,4°, 24,1°, 28,2°, 31,5°, 34,2°, 40,8°, 45,6°, 50,2° e 55,4°.

associados respectivamente, às difrações dos planos (100), (011), (11 $\bar{1}$ ), (111), (002), (21 $\bar{1}$ ), (211), (220) e (221) da fase monoclinica (ICSD, PDF 37-1484), respectivamente. A partir do refinamento dos dados, traços da fase tetragonal da  $ZrO_2$  também foram observados (ICSD, PDF 54-1089) (dados não apresentados). Nos padrões da MF, são identificados os mesmos planos da fase monoclinica da  $ZrO_2$ , contudo, para a fase  $c-In_2O_3$  apenas os planos (222), (040) e (044) podem ser visualizados.

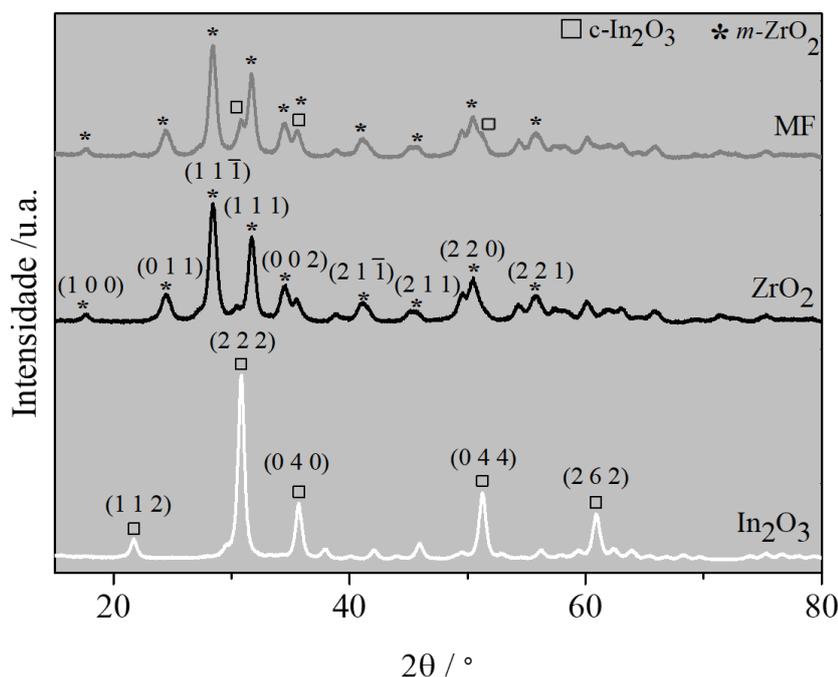


Figura 43 – Difratomogramas dos catalisadores MF,  $ZrO_2$  e  $In_2O_3$

Os parâmetros de rede, a ocupação dos sítios, o tamanho do cristalito e o volume da célula em cada fase presente nos catalisadores foram obtidos a partir do Refinamento de Rietveld dos difratogramas. Os resultados são apresentados na Tabela 9. Somente a percentagem em massa da  $t-ZrO_2$  foi colocada na tabela por ter uma quantidade muito pequena. O ajuste foi realizado mantendo a relação  $m-ZrO_2$  para  $t-ZrO_2$  constante.

Pelo refinamento, é observado que as fases  $m-ZrO_2$  e  $c-In_2O_3$  dos óxidos puros apresentam vacâncias em sua estrutura na forma oxidada.

Tabela 9 – Resultados obtidos através do refinamento de Rietveld para os catalisadores  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$  e MF

Catalisador		ZrO <sub>2</sub> Rp= 4,87 GOF= 1,70	In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Rp= 5,76 GOF= 1,45	MF Rp= 4,12 GOF= 1,47
coluna		Oxidado	Oxidado	Oxidado
FASE MONOCLÍNICA - <i>m</i> -ZrO <sub>2</sub>				
Parâmetros da rede/ Å	a	5,15302(44)		5,20875(45)
	b	5,20848(48)		5,32083(45)
	c	5,31975(48)		5,15353(40)
	β/°	99,2562(47)		99,2540(43)
Ocupação	O <sup>-2</sup> <sub>1</sub>	0,8800(59)		0,8054(52)
	O <sup>-2</sup> <sub>2</sub>	0,8607(56)		0,7898(45)
	Zr <sup>+4</sup>	0,8156(52)		0,7402(36)
	In <sup>+3</sup>	---		---
FASE ÍNDIA – c-In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>				
Parâmetros da rede/ Å	a		10,10448(37)	10,1170(11)
Ocupação	In <sup>+3</sup> <sub>1</sub>		0,9955(39)	0,798(49)
	In <sup>+3</sup> <sub>2</sub>		0,9178(33)	0,829(40)
	O <sup>-2</sup>		0,9330(54)	0,828(39)
	Zr <sup>+4</sup>		---	---
Fase wt%				
Fase/ wt%	<i>m</i> -ZrO <sub>2</sub>	97,5811(78)	---	92,668(77)
	<i>t</i> -ZrO <sub>2</sub>	2,4189(78)	---	2,2958(68)
	c- In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	---	100	5,036(78)
Volume da célula/ Å <sup>3</sup>				
Volume da célula/ Å <sup>3</sup>	<i>m</i> -ZrO <sub>2</sub>	140,920(22)	---	140,970(20)
	c- In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	---	1031,67(11)	1035,51(34)
Tamanho do Cristal L-VOI IB/nm (*valores fixados)				
	<i>m</i> -ZrO <sub>2</sub>	10,3*	---	10,3*
	c- In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	---	12,6	11,5

Comparando os dados de ocupação da rede cristalina, é observada a formação de vacâncias catiônicas e aniônicas em ambos as fases (*m*-ZrO<sub>2</sub> e c-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Contudo, esse fenômeno é mais acentuado na fase c-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Recentemente, a formação desses dois defeitos foi verificada para catalisadores impregnados de In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub>, estando esse fenômeno relacionado à interação que existe entre estes óxidos (ZONETTI et al., 2019). Para esta mesma fase, é observada uma maior tendência de formação de vacâncias catiônicas relacionadas aos sítios b (In<sup>+3</sup><sub>1</sub>).

Além disso, é verificada também um aumento nos valores do parâmetro de rede “a” e do volume da célula, que pode indicar a presença de índio intersticial na rede da fase c-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

## 6 Discussão

Os resultados dos testes catalíticos demonstram que os métodos de preparo empregados neste estudo não tiveram uma influência significativa no desempenho dos catalisadores de  $\text{In}_2\text{O}_3$  e  $\text{ZrO}_2$ , sendo verificado que as misturas físicas podem exibir um comportamento bem similar ao de catalisadores preparados por métodos como impregnação. Ao contrário do que foi observado pelos estudos de Matheus e colaboradores (2018), o comportamento das misturas físicas não resultou numa combinação linear das propriedades dos óxidos de referência puros, mas formaram um catalisador novo, com propriedades distintas.

As alterações nas propriedades ácido-base dos catalisadores apresentam uma relação com fatores, como a presença de sítios CUS de  $\text{Zr}^{3+}$  verificados na MF e na  $\text{ZrO}_2$ , os quais atuam como sítios ácidos de Lewis, enquanto as vacâncias de oxigênio próximas a esses sítios atuam como bases de Lewis (ZHANG et al., 2018c). Ambos, sítios CUS e vacâncias, foram verificados pelas análises de EPR nas amostras oxidadas. O surgimento desses sítios CUS significa a geração de sítios ácidos, porém, a análise de dessorção de piridina aponta para uma redução no número de sítios ácidos na MF. É possível que a acidez desses sítios CUS seja fraca ao ponto de não ser observada na adsorção via piridina.

O aumento da basicidade em relação aos óxidos puros, verificada na MF pela termodessorção de  $\text{CO}_2$  pode ser devido não apenas à presença do  $\text{In}_2\text{O}_3$  (que apresenta uma basicidade maior do que a  $\text{ZrO}_2$ ) na superfície da  $\text{ZrO}_2$ , mas também à presença das vacâncias de oxigênio, que podem atuar como sítios básicos de Lewis, verificadas pelas análises de DRX e EPR. Os resultados de XPS para a região In 3d sugerem que na MF a superfície do óxido de  $\text{In}_2\text{O}_3$  está modificada, causando o deslocamento de aproximadamente 0,7eV para maiores energias de ligação. Isto significa que, na MF os átomos de In sofrem menos o efeito de “blindagem” dos elétrons, ou seja, a densidade eletrônica ao redor desses átomos diminui, fazendo com que eles se comportem como ainda mais positivos, causando

um aumento na energia de ligação. Os resultados da razão In/Zr obtida por esta análise indica um enriquecimento em In na superfície da MF, mostrando uma maior tendência de estarem presentes na superfície desse catalisador.

Na literatura, já tem sido relatada a formação de defeitos superficiais do tipo *adatom* de In na superfície do  $\text{In}_2\text{O}_3$ , sob determinadas condições. (WAGNER et al., 2014, 2016). Além disso, a formação desses defeitos pode estar relacionada à diferentes mecanismos difusionais dos átomos de In para superfície. Alguns desses mecanismos previamente estudados em catalisadores contendo outros metais, tais como o Al, ocorrem levando à formação de vacâncias superficiais (catiônica e/ou aniônica) a partir da presença de outros metais reativos na superfície (CHAPMAN et al., 2019; HENKELMAN; JÓNSSON, 1999). Na análise de DRX é verificada uma significativa redução na ocupação dos sítios de In na rede do  $\text{In}_2\text{O}_3$ , que pode estar relacionada à migração do índio para a superfície, ou seu deslocamento para uma posição intersticial da rede. A migração do índio para posições intersticiais na fase c- $\text{In}_2\text{O}_3$  deveria causar uma distorção da rede e um aumento do parâmetro da rede cristalina. De fato, foi observado um pequeno aumento do volume da rede (vide Tabela 9).

Buscando estabelecer uma relação entre os resultados da análise de DRX, com o XPS e a literatura citada, pode-se sugerir que o aparecimento dessas vacâncias catiônicas no  $\text{In}_2\text{O}_3$  pode ser decorrente da migração de espécies de índio para a superfície, porém, não é possível indicar ao certo o estado de oxidação dessas espécies de In superficiais. como não há alteração na superfície da  $\text{ZrO}_2$  na MF, mas há formação de vacâncias de  $\text{Zr}^{4+}$ , uma hipótese a ser discutida seria que os cátions  $\text{Zr}^{4+}$  se deslocam para a superfície do  $\text{In}_2\text{O}_3$ , alterando o ambiente químico nesta região e podendo participar desse mecanismo de formação dos *adatoms* (que, para o caso de serem íons, são chamados de *adions*) de In na superfície do óxido. Esse mecanismo está associado à entrada de uma espécie na rede e saída de outra para a superfície. (CHAPMAN et al., 2019; HENKELMAN; JÓNSSON, 1999) Embora os valores de raio para o  $\text{In}^{3+}$  e o  $\text{Zr}^{4+}$  sejam próximos, não é percebida a entrada de  $\text{Zr}^{4+}$  em posições substitucionais na rede do c- $\text{In}_2\text{O}_3$ . Contudo, o pequeno, mas significativo aumento no volume da célula da  $\text{In}_2\text{O}_3$  e no parâmetro de rede podem indicar a entrada dos cátions de  $\text{In}^{3+}$  em posições intersticiais desse óxido, podendo ser uma das causas dessa alteração de volume.

Uma possível sugestão é associar o comportamento da MF à interação entre essas espécies isoladas de In na superfície e o  $\text{In}_2\text{O}_3$ . Contudo, não exclui a possível participação do  $\text{ZrO}_2$  nas etapas de condensação da acetona, para a formação de isobuteno a partir do etanol. O papel do  $\text{ZrO}_2$  nesta etapa de condensação ainda não está bem esclarecido. De acordo com literatura, o comportamento catalítico da  $\text{m-ZrO}_2$  em catalisadores que contém óxidos metálicos pode ser associado com a adsorção de espécies oxigenadas no  $\text{ZrO}_2$  e o *spillover* dessas espécies para a superfície do outro óxido na superfície. (LETICHEVSKY *et al.*, 2015) É possível que esse fenômeno possa ocorrer em catalisadores de  $\text{In}_2\text{O}_3$  e  $\text{ZrO}_2$ , como na mistura física investigada neste estudo. Além disso, a presença dessas espécies de In superficiais sugeridas para a MF, podem tornar a superfície do  $\text{In}_2\text{O}_3$  mais reativa, fornecendo sítios de adsorção que favoreçam as reações de condensação para a formação de acetona. (vide dados de isoconversão). No entanto, não foi possível provar o aparecimento das espécies isoladas de In na superfície do  $\text{In}_2\text{O}_3$ .

Uma segunda alternativa é relacionar o comportamento da MF com a quantidade de defeitos gerados na rede do  $\text{In}_2\text{O}_3$  nessa mistura física, seja pelo deslocamento de espécies de índio de posições substitucionais para intersticiais, ou por um processo de inter-difusão entre o  $\text{In}_2\text{O}_3$  e o  $\text{ZrO}_2$ , conforme verificado por Zonetti e colaboradores (2019). Em ambos os casos, há um aumento na quantidade de vacâncias aniônicas e melhoria nas propriedades redox, favorecendo a formação de acetona. (ZONETTI *et al.*, 2019)

Os resultados obtidos pela análise de termodesorção do isopropanol (Figura 31) reproduzem os dados obtidos pelos testes de isoconversão (Figura 29), onde ocorre uma menor tendência de formação do produto de desidratação do álcool (eteno) e uma preferência para a formação do produto da desidrogenação do álcool (acetaldeído). A análise de termodesorção do etanol (Figura 34) permitiu observar a formação de isobuteno e de acetaldeído em temperaturas mais elevadas, como os últimos produtos de uma reação em cascata, sugerindo que o mesmo mecanismo observado por Zonetti e colaboradores (2019) para os catalisadores de  $\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$  pode ocorrer com a MF.

A melhoria das propriedades redox verificadas principalmente pela termodesorção de CO pode ser um indicativo da maior labilidade de oxigênio na MF. Como já discutido na literatura, a etapa de formação das espécies acetato a

partir do acetaldeído ocorre pelo mecanismo de Mars e Van Krevelen, no qual o acetaldeído é oxidado a partir da abstração de oxigênio da rede do catalisador. Esse processo leva à formação de vacâncias de oxigênio, que são reestabelecidas em uma etapa posterior. (ZONETTI *et al.*, 2019)

## 7 Conclusão

As análises de caracterização realizadas permitiram verificar que, na MF a superfície da  $\text{In}_2\text{O}_3$  é modificada na presença da  $\text{ZrO}_2$ , levando à formação de vacâncias aniônicas e catiônicas, resultantes da difusão de espécies de índio para posições intersticiais na rede do  $\text{In}_2\text{O}_3$ . As modificações como a diminuição da acidez, maior basicidade e melhoria das propriedades redox, surgem como uma consequência dessa sinergia e interação existente entre esses dois óxidos na MF. O aumento na quantidade de vacâncias aniônicas, resulta na melhoria das propriedades redox desse catalisador, favorecendo a formação de acetona.

O presente estudo demonstrou ser possível a obtenção de um novo material a partir da mistura física de  $\text{In}_2\text{O}_3$  e  $\text{ZrO}_2$ , o qual exibe um comportamento semelhante aos catalisadores preparados pelos métodos de precipitação-deposição e impregnação. Os resultados demonstraram que a mistura de 7% de  $\text{In}_2\text{O}_3$  na  $\text{ZrO}_2$  foi capaz de melhorar o desempenho desse catalisador para a síntese de isobuteno a partir do etanol. A interação entre os óxidos foi verificada, e apontada como uma das responsáveis pelas melhorias nas propriedades ácido-base e redox do catalisador obtido, justificando assim a necessidade de proximidade entre eles, demonstrada pelos testes em leito duplo. Este novo material é capaz de formar isobuteno sob as mesmas condições que seus óxidos de referência. É verificado que a adição de In a  $\text{ZrO}_2$  muda radicalmente o comportamento deste óxido, tornando possível a síntese de isobuteno a partir do etanol.

## 8 Sugestões para trabalhos futuros

- Realizar estudos teóricos empregando, por exemplo, cálculos DFT ou dinâmica molecular para uma melhor explicação da interação  $\text{In}_2\text{O}_3$  e  $\text{ZrO}_2$ ;

- Conduzir análises de microscopia de tunelamento e de força atômica, empregando monocristais de  $\text{ZrO}_2$  e  $\text{In}_2\text{O}_3$  no intuito de verificar com mais detalhes a formação das espécies de In superficiais;

- Empregar misturas físicas de  $\text{In}_2\text{O}_3$  e  $\text{ZrO}_2$  em outras reações que dependam das propriedades redox e do equilíbrio nas propriedades ácido-base.

## 9

### Referências bibliográficas

ÁGOSTON, P.; ALBE, K. *Ab initio* modeling of diffusion in indium oxide. **Physical Review B**, v. 81, n. 19, p. 195205, 2010.

ALARCÓN, N.; GARCÍA, X.; CENTENO, M.; RUIZ, P.; GORDON, A. Catalytic cooperation at the interface of physical mixtures of CaO and MgO catalysts during steam gasification of naphthalene. **Surface and Interface Analysis**, v. 31, n. 11, p. 1031–1041, 2001.

BABU, S. H.; KALEEMULLA, S.; RAO, N. M.; KRISHNAMOORTHY, C. Indium oxide: A transparent, conducting ferromagnetic semiconductor for spintronic applications. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 416, p. 66–74, 2016.

BEKHEET, M. F.; SCHWARZ, M. R.; LAUTERBACH, S.; *et al.* Orthorhombic  $\text{In}_2\text{O}_3$ : A Metastable Polymorph of Indium Sesquioxide. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 52, n. 25, p. 6531–6535, 2013.

BENYOUNES, A.; KACIMI, M.; ZIYAD, M.; SERP, P. Conversion of isopropyl alcohol over Ru and Pd loaded N-doped carbon nanotubes. **Chinese Journal of Catalysis**, v. 35, n. 0, p. 970–978, 2014.

BIELAŃSKI, A.; LUBAŃSKA, A.; MICEK-ILNICKA, A.; POŹNICZEK, J. Polyoxometalates as the catalysts for tertiary ethers MTBE and ETBE synthesis. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 249, n. 21–22, p. 2222–2231, 2005.

BIERWAGEN, O. Indium oxide- A transparent, wide-band gap semiconductor for (opto)electronic applications. **Semiconductor Science and Technology**, v. 30, n. 2, p. 24001, 2015. IOP

BINET, C.; DATURI, M.; LAVALLEY, J. C. IR study of polycrystalline ceria properties in oxidised and reduced states. **Catalysis Today**, v. 50, n. 2, p. 207–225, 1999.

BOBROVA, L.; ANDREEV, D.; IVANOV, E.; *et al.* Water–Gas Shift Reaction over Ni/CeO<sub>2</sub> Catalysts. **Catalysts**, v. 7, n. 10, p. 310, 2017.

BRIDI, V. L. Universidade do Estado do Rio de Janeiro Centro de Tecnologia e Ciências Instituto de Química. **Dissertação de mestrado. Universidade do Estado do Rio de Janeiro Centro de Tecnologia e Ciências Instituto de Química**, 2018.

BRUKERAXS. **Topas 4.2 user manual**. 68p. 2009

BRUIJNINCX, P. C. A.; WECKHUYSEN, B. M. Shale gas revolution: An opportunity for the production of biobased chemicals? **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 52, n. 46, p. 11980–11987, 2013.

BUCHHOLZ, D. B.; MA, Q.; ALDUCIN, D.; *et al.* The structure and properties of amorphous indium oxide. **Chemistry of Materials**, v. 26, n. 18, p. 5401–5411, 2014.

BUCHORI, L.; ISTADI, I.; PURWANTO, P. Effects of weight hourly space velocity and catalyst diameter on performance of hybrid catalytic-plasma reactor for biodiesel synthesis over sulphated zinc oxide acid catalyst. **Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis**, v. 12, n. 2, p. 227–234, 2017.

BUSCA, G. Spectroscopic characterization of the acid properties of metal oxide catalysts. **Catalysis Today**, v. 41, n. 1–3, p. 191–206, 1998.

CARVALHO, D. L.; DE AVILLES, R. R.; RODRIGUES, M. T.; BORGES, L. E. P.; APPEL, L. G. Mg and Al mixed oxides and the synthesis of n-butanol from ethanol. **Applied Catalysis A: General**, v. 415–416, p. 96–100, 2012.

CHAGAS, L. H.; MATHEUS, C. R. V.; ZONETTI, P. C.; APPEL, L. G. Butadiene from ethanol employing doped t-ZrO<sub>2</sub>. **Molecular Catalysis**, , n. August 2017, p. 1–8, 2018.

CHAPMAN, J.; BATRA, R.; UBERUAGA, B. P.; PILANIA, G.; RAMPRASAD, R. A comprehensive computational study of adatom diffusion on the aluminum (1 0 0) surface. **Computational Materials Science**, v. 158, n. November 2018, p. 353–358, 2019.

CHEN, M.; XU, J.; LIU, Y. M.; *et al.* Supported indium oxide as novel efficient catalysts for dehydrogenation of propane with carbon dioxide. **Applied Catalysis A: General**, v. 377, n. 1–2, p. 35–41, 2010.

CHEVALIER, J.; GREMILLARD, L.; VIRKAR, A. V.; CLARKE, D. R. The tetragonal-monoclinic transformation in zirconia: Lessons learned and future trends. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 92, n. 9, p. 1901–1920, 2009.

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

CRISCI, A. J.; DOU, H.; PRASOMSRI, T.; ROMÁN-LESHKOV, Y. Cascade reactions for the continuous and selective production of isobutene from bioderived acetic acid over zinc-zirconia catalysts. **ACS Catalysis**, v. 4, n. 11, p. 4196–4200, 2014.

CRUZ-CABEZA, A. J.; ESQUIVEL, D.; JIMÉNEZ-SANCHIDRIÁN, C.; ROMERO-SALGUERO, F. J. Metal-Exchanged  $\beta$  Zeolites as Catalysts for the Conversion of Acetone to Hydrocarbons. **Materials**, v. 5, n. 1, p. 121–134, 2012.

DAGLE, V. L.; SMITH, C.; FLAKE, M.; *et al.* Integrated process for the catalytic conversion of biomass-derived syngas into transportation fuels. **Green Chemistry**, v. 18, n. 7, p. 1880–1891, 2016.

DANG, S.; GAO, P.; LIU, Z.; *et al.* Role of zirconium in direct CO<sub>2</sub> hydrogenation to lower olefins on oxide/zeolite bifunctional catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 364, p. 382–393, 2018.

DATURI, M.; APPEL, L. G. Infrared spectroscopic studies of surface properties of Mo/SnO<sub>2</sub> catalyst. **Journal of Catalysis**, v. 209, n. 2, p. 427–432, 2002.

DOU, M.; ZHANG, M.; CHEN, Y.; YU, Y. Mechanistic Insight into the Modification of the Surface Stability of In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst Through Metal Oxide Doping. **Catalysis Letters**, v. 148, n. 12, p. 3723–3731, 2018.

EGDELL, R. G. Dopant and Defect Induced Electronic States at In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Surfaces. **Springer International Publishing**, v. 58, p. 351–400, 2015.

FENG, C.; LIU, X.; WEN, S.; AN, Y. Controlled growth and characterization of In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanowires by chemical vapor deposition. **Vacuum**, v. 161, n. January, p. 328–332, 2019.

GAO, J.; JIA, C.; LIU, B. Direct and selective hydrogenation of CO<sub>2</sub> to ethylene and propene by bifunctional catalysts. **Catal. Sci. Technol.**, p. 5602–5607, 2017.

GARBARINO, G.; WANG, C.; VALSAMAKIS, I.; *et al.* Acido-basicity of lanthana/alumina catalysts and their activity in ethanol conversion. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 200, p. 458–468, 2017.

GIONCO, C.; PAGANINI, M. C.; GIAMELLO, E.; *et al.* Paramagnetic defects in polycrystalline zirconia: An EPR and DFT study. **Chemistry of Materials**, v. 25, n. 11, p. 2243–2253, 2013.

GURBANI, A.; AYASTUY, J. L.; GONZÁLEZ-MARCOS, M. P.; GUTIÉRREZ-ORTIZ, M. A. CuO-CeO<sub>2</sub> catalysts synthesized by various methods: Comparative study of redox properties. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, n. 20, p. 11582–11590, 2010.

HAN, Y.; ZHU, J. Surface science studies on the zirconia-based model catalysts. **Topics in Catalysis**, v. 56, n. 15–17, p. 1525–1541, 2013.

HENKELMAN, G.; JÓNSSON, H. A dimer method for finding saddle points on high dimensional potential surfaces using only first derivatives. **Journal of Chemical Physics**, v. 111, n. 15, p. 7010–7022, 1999.

HERRMANN, S.; IGLESIA, E. Selective conversion of acetone to isobutene and acetic acid on aluminosilicates: Kinetic coupling between acid-catalyzed and radical-mediated pathways. **Journal of Catalysis**, v. 360, p. 66–80, 2018.

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, 2015.

IWAMOTO, M.; MIZUNO, S.; TANAKA, M. Direct and selective production of propene from bio-ethanol on Sc-loaded In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. **Chemistry - A European Journal**, v. 19, n. 22, p. 7214–7220, 2013.

JANSSENS, W.; MAKSHINA, E. V.; VANELDEREN, P.; *et al.* Ternary Ag/MgO-SiO<sub>2</sub> Catalysts for the Conversion of Ethanol into Butadiene. **ChemSusChem**, v. 8, n. 6, p. 994–1008, 2015.

KARAZHANOV, S. Z.; RAVINDRAN, P.; VAJEESTON, P.; *et al.* Phase stability, electronic structure, and optical properties of indium oxide polytypes. **Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics**, v. 76, n. 7, p. 1–13, 2007.

KAUR, J.; SANGAL, V. K. Reducing energy requirements for ETBE synthesis using reactive dividing wall distillation column. **Energy**, v. 126, p. 671–676, 2017.

KIM, W. J.; PRADHAN, D.; SOHN, Y. Fundamental nature and CO oxidation activities of indium oxide nanostructures: 1D-wires, 2D-plates, and 3D-cubes and donuts. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 1, n. 35, p. 10193–10202, 2013.

KOEHLER, N.; MCCAHERTY, J.; RFA, C. W.; COOPER, G. RFA Board of Directors. **2019 ETHANOL INDUSTRY OUTLOOK**, 2019.

KOMANOYA, T.; NAKAJIMA, K.; KITANO, M.; HARA, M. Synergistic Catalysis by Lewis Acid and Base Sites on  $ZrO_2$  for Meerwein-Ponndorf-Verley Reduction. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 119, n. 47, p. 26540–26546, 2015.

KONNO, H.; TAGO, T.; NAKASAKA, Y.; WATANABE, G.; MASUDA, T. Characterization and catalytic performance of modified nano-scale ZSM-5 for the acetone-to-olefins reaction. **Applied Catalysis A: General**, v. 475, p. 127–133, 2014.

LEITE, R. C.; CORTEZ, L. A. B. O Etanol Combustível no Brasil. **Revista Biocombustíveis no Brasil: Realidades e Perspectivas, Ministério das Relações Exteriores**, p. 61–75, 2008.

LETICHEVSKY, S.; ZONETTI, P. C.; REIS, P. P. P.; *et al.* The role of m- $ZrO_2$  in the selective oxidation of ethanol to acetic acid employing PdO/m- $ZrO_2$ . **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 410, p. 177–183, 2015.

LIU, C.; SUN, J.; SMITH, C.; WANG, Y. A study of  $Zn_xZr_yO_z$  mixed oxides for direct conversion of ethanol to isobutene. **Applied Catalysis A: General**, v. 467, p. 91–97, 2013.

LIU, F.; MEN, Y.; WANG, J.; *et al.* 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, 2017.

LIU, Y.; XU, W.; LIU, D.-B.; *et al.* Enhanced thermoelectric properties of Ga-doped  $In_2O_3$  ceramics via synergistic band gap engineering and phonon suppression. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 17, n. 17, p. 11229–11233, 2015.

MALAIKA, A.; RECHNIA-GORACY, P.; KOT, M.; KOZŁOWSKI, M. Selective and efficient dimerization of isobutene over  $H_3PO_4$ /activated carbon catalysts. **Catalysis Today**, v. 301, p. 266–273, 2018.

MAMIVAND, M.; ZAEEM, M. A.; KADIRI, H. EL; CHEN, L. Q. Phase field modeling of the tetragonal-to-monoclinic phase transformation in zirconia. **Acta Materialia**, v. 61, n. 14, p. 5223–5235, 2013.

MANOCHIO, C.; ANDRADE, B. R.; RODRIGUEZ, R. P.; MORAES, B. S. Ethanol from biomass: A comparative overview. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 80, n. June, p. 743–755, 2017.

MAREZIO, M. Refinement of the crystal structure of  $\text{In}_2\text{O}_3$  at two wavelengths. **Acta Crystallographica**, v. 20, n. 6, p. 723–728, 1966. International Union of Crystallography.

MARTIN, O.; MARTÍN, ANTONIO J.; MONDELLI, C.; *et al.* Indium Oxide as a Superior Catalyst for Methanol Synthesis by  $\text{CO}_2$  Hydrogenation. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 55, n. 21, p. 6261–6265, 2016.

MARTIN, O.; MARTÍN, ANTONIO J.; MONDELLI, C.; *et al.* Indium Oxide as a Superior Catalyst for Methanol Synthesis by  $\text{CO}_2$  Hydrogenation. Supporting Information. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 55, n. 21, p. 6261–6265, 2016.

MARTÍNEZ-ARIAS, A.; FERNÁNDEZ-GARCÍA, M.; GÁLVEZ, O.; *et al.* Comparative study on redox properties and catalytic behavior for CO oxidation of  $\text{CuO/CeO}_2$  and  $\text{CuO/ZrCeO}_4$  catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 195, n. 1, p. 207–216, 2000.

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

MEKONNEN, M. M.; ROMANELLI, T. L.; RAY, C.; *et al.* Water, Energy, and Carbon Footprints of Bioethanol from the U.S. and Brazil. **Environmental Science and Technology**, v. 52, n. 24, p. 14508–14518, 2018.

METROHM. Disponível em: <https://refining.metrohmusa.com/process-improvement/ethylene-cracking>. Acesso em: 26 jul. 2018.

NATIONAL CENTER FOR BIOTECHNOLOGY INFORMATION. PubChem Database. Isobutylene. Disponível em: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Isobutylene>. Acesso em: 13 out 2019

DE OLIVEIRA, J. F. S.; VOLANTI, D. P.; BUENO, J. M. C.; FERREIRA, A. P. Effect of  $\text{CO}_2$  in the oxidative dehydrogenation reaction of propane over  $\text{Cr/ZrO}_2$  catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 558, n. December 2017, p. 55–66, 2018.

ONFROY, T.; CLET, G.; BUKALLAH, S. B.; HERCULES, D. M.; HOUALLA, M. Development of the acidity of zirconia-supported niobia catalysts. **Catalysis Letters**, v. 89, n. 1–2, p. 15–19, 2003.

PEREIRA-HERNÁNDEZ, X. I.; DELARIVA, A.; MURAVEV, V.; *et al.* Tuning Pt- $\text{CeO}_2$  interactions by high-temperature vapor-phase synthesis for improved

reducibility of lattice oxygen. **Nature Communications**, v. 10, n. 1, 2019.

POSADA, J. A.; PATEL, A. D.; ROES, A.; *et al.* Potential of bioethanol as a chemical building block for biorefineries: Preliminary sustainability assessment of 12 bioethanol-based products. **Bioresource Technology**, v. 135, p. 490–499, 2013.

QI, L.; YU, Q.; DAI, Y.; *et al.* Influence of cerium precursors on the structure and reducibility of mesoporous CuO-CeO<sub>2</sub> catalysts for CO oxidation. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 119–120, n. 3, p. 308–320, 2012. Elsevier B.V.

RAMOS, F. S.; FARIAS, A. M. D. DE; BORGES, L. E. P.; *et al.* Role of dehydration catalyst acid properties on one-step DME synthesis over physical mixtures. **Catalysis Today**, v. 101, n. 1, p. 39–44, 2005.

REN, T.; PATEL, M.; BLOK, K. Olefins from conventional and heavy feedstocks : Energy use in steam cracking and alternative processes. , v. 31, p. 425–451, 2006.

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, 2013.

SANTOS, G. R. DOS. **Quarenta anos de etanol em larga escala no Brasil: desafios, crises e perspectivas**. Brasília: IPEA, 2016.

SCHITTKOWSKI, J.; TÖLLE, K.; ANKE, S.; STÜRMER, S.; MUHLER, M. On the bifunctional nature of Cu/ZrO<sub>2</sub> catalysts applied in the hydrogenation of ethyl acetate. **Journal of Catalysis**, v. 352, p. 120–129, 2017.

SETVÍN, M.; WAGNER, M.; SCHMID, M.; PARKINSON, G. S.; DIEBOLD, U. Surface point defects on bulk oxides: atomically-resolved scanning probe microscopy. **Chem. Soc. Rev.**, v. 46, n. 7, p. 1772–1784, 2017.

SILVA-CALPA, L. DEL R.; ZONETTI, P. C.; DE OLIVEIRA, D. C.; DE AVILLEN, R. R.; APPEL, L. G. Acetone from ethanol employing Zn<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2-y</sub>. **Catalysis Today**, v. 289, p. 264–272, 2017.

SILVEIRA, E. B.; RABELO-NETO, R. C.; NORONHA, F. B. Steam reforming of toluene, methane and mixtures over Ni/ZrO<sub>2</sub> catalysts. **Catalysis Today**, v. 289, p. 289–301, 2017.

SMITH, C.; DAGLE, V. L.; FLAKE, M.; *et al.* Conversion of syngas-derived C<sub>2</sub>+ mixed oxygenates to C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub> olefins over Zn<sub>x</sub>Zr<sub>y</sub>O<sub>z</sub> mixed oxide catalysts. **Catalysis Science and Technology**, v. 6, n. 7, p. 2325–2336, 2016.

DE SOUZA DIAS, M. O.; MACIEL FILHO, R.; MANTELATTO, P. E.; *et al.* Sugarcane processing for ethanol and sugar in Brazil. **Environmental Development**, v. 15, p. 35–51, 2015.

DE SOUZA, P. M.; RABELO-NETO, R. C.; BORGES, L. E. P.; *et al.* Effect of Zirconia Morphology on Hydrodeoxygenation of Phenol over Pd/ZrO<sub>2</sub>. **ACS Catalysis**, v. 5, n. 12, p. 7385–7398, 2015.

SUN, J.; BAYLON, R. A. L.; LIU, C.; *et al.* Key Roles of Lewis Acid-Base Pairs on Zn<sub>x</sub>Zr<sub>y</sub>O<sub>z</sub> Direct Ethanol/Acetone to Isobutene Conversion. **Journal of the American Chemical Society**, v. 138, n. 2, p. 507–517, 2016.

SUN, J.; ZHU, K.; GAO, F.; *et al.* Direct conversion of bio-ethanol to isobutene on nanosized Zn<sub>x</sub>Zr<sub>y</sub>O<sub>z</sub> mixed oxides with balanced acid - Base sites. **Journal of the American Chemical Society**, v. 133, n. 29, p. 11096–11099, 2011.

SUSHKEVICH, V. L.; ORDOMSKY, V. V.; IVANOVA, I. I. Synthesis of isoprene from formaldehyde and isobutene over phosphate catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 441–442, p. 21–29, 2012.

TAGO, T.; KONNO, H.; IKEDA, S.; *et al.* Selective production of isobutylene from acetone over alkali metal ion-exchanged BEA zeolites. **Catalysis Today**, v. 164, n. 1, p. 158–162, 2011.

TAKAHASHI, A.; XIA, W.; NAKAMURA, I.; SHIMADA, H.; FUJITANI, T. Effects of added phosphorus on conversion of ethanol to propylene over ZSM-5 catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 423–424, p. 162–167, 2012.

TAKAHASHI, R.; YAMADA, I.; IWATA, A.; *et al.* Synthesis of 3-buten-1-ol from 1,4-butanediol over indium oxide. **Applied Catalysis A: General**, v. 383, n. 1–2, p. 134–140, 2010.

TAMURA, M.; SHIMIZU, K. I.; SATSUMA, A. Comprehensive IR study on acid/base properties of metal oxides. **Applied Catalysis A: General**, v. 433–434, p. 135–145, 2012. Elsevier B.V.

TAN, S.; GIL, L. B.; SUBRAMANIAN, N.; *et al.* Catalytic propane dehydrogenation over In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mixed oxides. **Applied Catalysis A: General**, v. 498, p. 167–175, 2015. Elsevier B.V.

TERKI, R.; BERTRAND, G.; AOURAG, H.; CODDET, C. Structural and electronic properties of zirconia phases: A FP-LAPW investigations. **Materials Science in**

**Semiconductor Processing**, v. 9, n. 6, p. 1006–1013, 2006.

THOMMES, M.; KANEKO, K.; NEIMARK, A. V.; *et al.* Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, v. 87, n. 9–10, 2015.

ULITIN, N. V.; TERESHCHENKO, K. A. Prediction of results of butyl rubber synthesis in mixing or plug flow reactors: An effect of factors controlling process on Mooney viscosity of butyl rubber and strength properties of its vulcanizates. **Russian Journal of Applied Chemistry**, v. 88, n. 5, p. 808–819, 2015.

VAN LEEUWEN, B. N. M.; VAN DER WULP, A. M.; DUIJNSTEE, I.; VAN MARIS, A. J. A.; STRAATHOF, A. J. J. Fermentative production of isobutene. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 93, n. 4, p. 1377–1387, 2012.

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, 2015.

VELOSO, C. O.; MONTEIRO, J. L. F.; SOUSA-AGUIAR, E. F. Aldol condensation of acetone over alkali cation exchanged zeolites. **Studies in Surface Science and Catalysis**, v. 84, n. C, p. 1913–1920, 1994.

WAGNER, M.; LACKNER, P.; SEILER, S.; *et al.* Well-ordered indium adatoms at the In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (111) surface created by Fe deposition. **Physical Review Letters**, v. 117, n. 20, p. 1–6, 2016.

WAGNER, M.; SEILER, S.; MEYER, B.; *et al.* Reducing the In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(111) Surface Results in Ordered Indium Adatoms. **Advanced Materials Interfaces**, v. 1, n. 8, p. 1–6, 2014.

WALSH, A.; CATLOW, C. R. A.; SOKOL, A. A.; WOODLEY, S. M. Physical properties, intrinsic defects, and phase stability of indium sesquioxide. **Chemistry of Materials**, v. 21, n. 20, p. 4962–4969, 2009.

WANG, F.; XIA, W.; MU, X.; *et al.* A combined experimental and theoretical study on ethanol conversion to propylene over Y/ZrO<sub>2</sub> catalyst. **Applied Surface Science**, v. 439, p. 405–412, 2018.

WANG, J.; CHANG, Y.; WANG, E. Q.; LI, C. Y. Bifurcation analysis for MTBE synthesis in a suspension catalytic distillation column. **Computers and Chemical Engineering**, v. 32, n. 6, p. 1324–1332, 2008.

WANG, J.; ZHANG, A.; JIANG, X.; SONG, C.; GUO, X. Highly selective conversion

of CO<sub>2</sub> to lower hydrocarbons (C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>) over bifunctional catalysts composed of In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> and zeolite. **Journal of CO<sub>2</sub> Utilization**, v. 27, n. July, p. 81–88, 2018.

WHITE, W. C. Butadiene production process overview. v. 166, n. January, p. 10–14, 2007.

WITON, T.; CHALORNGTHAM, J.; DUMRONGBUNDITKUL, P.; CHAREONPANICH, M.; LIMTRAKUL, J. CO<sub>2</sub> hydrogenation to methanol over Cu/ZrO<sub>2</sub> catalysts: Effects of zirconia phases. **Chemical Engineering Journal**, v. 293, p. 327–336, 2016.

XIA, W.; WANG, F.; MU, X.; CHEN, K. Remarkably enhanced selectivity for conversion of ethanol to propylene over ZrO<sub>2</sub> catalysts. **Fuel Processing Technology**, v. 166, p. 140–145, 2017.

YE, J.; LIU, C.; GE, Q. DFT Study of CO<sub>2</sub> Adsorption and Hydrogenation on the In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Surface. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 116, n. 14, p. 7817–7825, 2012.

YE, J.; LIU, C.; MEI, D.; GE, Q. Active oxygen vacancy site for methanol synthesis from CO<sub>2</sub> hydrogenation on In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(110): A DFT study. **ACS Catalysis**, v. 3, n. 6, p. 1296–1306, 2013.

ZABED, H.; SAHU, J. N.; SUELY, A.; BOYCE, A. N.; FARUQ, G. Bioethanol production from renewable sources: Current perspectives and technological progress. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 71, n. December 2016, p. 475–501, 2017.

ZAKI, M. I.; HASAN, M. A.; PASUPULETY, L. Surface reactions of acetone on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, and CeO<sub>2</sub>: IR spectroscopic assessment of impacts of the surface acid-base properties. **Langmuir**, v. 17, n. 3, p. 768–774, 2001.

ZHANG, JINGJI; GAO, Y.; JIA, X.; *et al.* Oxygen vacancy-rich mesoporous ZrO<sub>2</sub> with remarkably enhanced visible-light photocatalytic performance. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 182, n. March, p. 113–120, 2018.

ZHANG, MINHUA; DOU, M.; YU, Y. Theoretical study of the promotional effect of ZrO<sub>2</sub> on In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyzed methanol synthesis from CO<sub>2</sub> hydrogenation. **Applied Surface Science**, v. 433, p. 780–789, 2018.

ZHANG, YIFENG; FAN, G.; YANG, L.; LI, F. Efficient conversion of furfural into cyclopentanone over high performing and stable Cu/ZrO<sub>2</sub> catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 561, n. May, p. 117–126, 2018.

ZHANG, YAOYUAN; ZHAO, Y.; OTROSHCHENKO, T.; *et al.* Control of coordinatively unsaturated Zr sites in ZrO<sub>2</sub> for efficient C–H bond activation. **Nature Communications**, v. 9, n. 1, p. 1–10, 2018.

ZHAO, B.; MEN, Y.; ZHANG, A.; *et al.* Influence of different precursors on isobutene production from bio-ethanol over bifunctional Zn<sub>1</sub>Zr<sub>10</sub>O<sub>x</sub> catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 558, n. April, p. 150–160, 2018.

ZONETTI, P. C.; BRIDI, V. L.; GONZALEZ, G. G.; *et al.* Isobutene from ethanol: describing the synergy between In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and m-ZrO<sub>2</sub>. **ChemCatChem**, p. 11, n. 16, p. 4011-4020, 2019.

ZONETTI, P. C.; CELNIK, J.; LETICHEVSKY, S.; GASPAR, A. B.; APPEL, L. G. Chemicals from ethanol - The dehydrogenative route of the ethyl acetate one-pot synthesis. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 334, n. 1–2, p. 29–34, 2011.

ZONETTI, P. C.; GASPAR, A. B.; MENDES, F. M. T.; *et al.* Fischer-Tropsch synthesis and the generation of DME in situ. **Fuel Processing Technology**, v. 91, n. 5, p. 469–475, 2010.

## Anexo A: Curvas experimentais e deconvoluções para cálculo quantitativo da análise de TPD-CO<sub>2</sub> para os catalisadores In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub> e MF.

