



Leydi Del Rocío Silva Calpa

**Promoção das propriedades óxido-redutoras da zircônia
monoclínica dopada com zinco na síntese de acetona a
partir do etanol**

Tese de Doutorado

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

Orientador: Prof. Roberto Ribeiro de Avillez – PUC-Rio
Co-orientadora: Lucia Gorenstin Appel - INT

Rio de Janeiro
Agosto de 2015



Leydi Del Rocío Silva Calpa

**Promoção das propriedades óxido-redutoras da zircônia
monoclínica dopada com zinco na síntese de acetona a
partir do etanol**

Tese apresentada como requisito parcial para
obtenção do grau de Doutor pelo Programa de Pós-
Graduação em Engenharia de Materiais e de
Processos Químicos e Metalúrgicos do
Departamento de Engenharia Química e de
Materiais do Centro Técnico Científico da PUC-Rio.
Aprovada pela Comissão Examinadora abaixo
assinada.

Prof. Roberto Ribeiro de Avillez

Orientador e Presidente

Departamento de Engenharia Química e de Materiais – PUC Rio

Dra. Lucia Gorenstin Appel

Co-orientadora

Instituto Nacional de Tecnologia – INT

Prof. Rogério Navarro Correia de Siqueira

Departamento de Engenharia Química e de Materiais – PUC Rio

Dr. Alexandre Barros Gaspar

Instituto Nacional de Tecnologia – INT

Profa. Cristiane Assumpção Henriques

Universidade do Estado do Rio de Janeiro - UERJ

Dra. Sonia Letichevsky

Departamento de Engenharia Química e de Materiais - PUC-Rio

Prof. José Eugenio Leal

Coordenador Setorial de Pós-Graduação do Centro Técnico Científico da
PUC-Rio

Rio de Janeiro, 04 de agosto de 2015

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

Leydi Del Rocío Silva Calpa

Graduo-se em Química na Universidad de Nariño (Colômbia), onde foi integrante do grupo de pesquisa em Materiais Funcionais e Catálise. Mestre em Engenharia dos Materiais, Processos Químicos e Metalúrgicos pela Pontifícia Universidade Católica de Rio de Janeiro PUC-Rio. Possui experiência em pesquisa relacionada com materiais cerâmicos nanoestruturados e suas aplicações em catálise e remediação ambiental.

Ficha Catalográfica

Calpa, Leydi Del Rocío Silva

Promoção das propriedades óxido-redutoras da zircônia monoclinica dopada com zinco na síntese de acetona a partir do etanol / Leydi Del Rocío Silva Calpa ; orientador: Roberto Ribeiro de Avillez ; co-orientador: Lucia Gorenstin Appel. – 2015.

102 f. : il. (color.) ; 30 cm

Tese (doutorado)–Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Engenharia Química e de Materiais, 2015.

Inclui bibliografia

1. Engenharia Química – Teses. 2. Engenharia de materiais – Teses. 2. Síntese de óxidos mistos tipo $Zn_xZr_{1-x}O_{2-y}$ 3. Técnica de dopagem com zinco. 4. Óxido-redução. 5. Vacâncias de oxigênio. 6. Síntese de acetona a partir de etanol. I. Avillez, Roberto Ribeiro de. II. Appel, Lucia Gorenstin. III. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Engenharia Química e de Materiais. IV. Título.

CDD: 620.11

Com amor, dedico este trabalho à minha família.

Agradecimentos

Agradeço ao meu orientador, o prof. Roberto de Avillez e à minha co-orientadora, a Dra. Lucia Gorenstin Appel pela orientação, dedicação e apoio no desenvolvimento do presente trabalho.

Ao pessoal do laboratório CENANO e a todo o pessoal técnico do Laboratório de Catálise – LACAT do Instituto Nacional de Tecnologia, INT; Ao pessoal dos laboratórios de Física, Química e Engenharia Química e de Materiais da PUC-Rio; Ao Odivaldo Cambraia do laboratório de física do CBPF, e a todas as pessoas que colaboraram na realização das análises que fizeram possível o presente estudo.

À CNPq, CAPES, FAPERJ e à PUC-Rio, pelos auxílios concedidos, sem os quais este trabalho não poderia ter sido realizado.

Aos professores que fizeram parte da comissão examinadora.

À Clarissa Rodrigues e à Priscila Zonetti, por todos seus valiosos aportes ao longo deste processo.

À Alicia Cristina, por que mesmo na distância, todos seus comentários cheios de sabedoria me encorajam e fortalecem.

Ao Cesar e à Greis, minha família no Rio, por ter ficado comigo sempre, nos bons momentos e principalmente nos mais difíceis.

À minha família e a todos meus amigos, pelo grande amor e apoio constante.

Resumo

Calpa, Leydi Del Rocío Silva; de Avillez, Roberto Ribeiro; Appel, Lucia Gorenstin; **Promoção das propriedades óxido-redutoras da zircônia monoclinica dopada com zinco na síntese de acetona a partir do etanol.** Rio de Janeiro, 2015. 102p. Tese de Doutorado – Departamento de Engenharia Química e de Materiais, Pontifícia Universidade Católica de Rio de Janeiro.

Esta tese descreve a síntese de um óxido misto de Zn e Zr ($Zn_xZr_{1-x}O_y$), mediante uma técnica ainda não reportada e a utilização deste material na síntese de acetona a partir de etanol. O objetivo foi desenhar um catalisador com propriedades óxido-redutoras e capacidade de se autorregenerar após cada ciclo. A zircônia monoclinica ($m-ZrO_2$) é um óxido já usado em catálise devido às suas propriedades ácido-básicas, mas com fracas propriedades óxido-redutoras. Estas últimas poderiam ser promovidas mediante dopagem substitucional deste material. A inserção de pequeníssimas quantidades de Zn na rede da $m-ZrO_2$, mostraram um incremento apreciável na sua redutibilidade. O material obtido foi caracterizado por diversas técnicas e testado na obtenção de acetona a partir de etanol. O resultado indicou que a dopagem permitiu a formação de vacâncias de oxigênio, as quais promoveram a mobilidade do oxigênio até a superfície e, com isso, aumentaram redutibilidade do material. A seletividade da reação de conversão de etanol teve como produto maioritário a acetona. Foi demonstrado que a regeneração do catalisador se deve a espécies oxidantes provenientes da dissociação da água presente no médio reacional; esta dissociação ocorreu nas vacâncias superficiais. Assim, demonstrou-se que a técnica desenvolvida no presente estudo, além de simples, resultou efetiva na síntese do óxido misto de Zn e Zr, um catalisador de composição simples, capaz de conduzir os diferentes passos do mecanismo na síntese de acetona. Considera-se que esta é a primeira etapa na sua viabilização comercial.

Palavras-chave

Síntese de óxidos mistos tipo $Zn_xZr_{1-x}O_y$; técnica de dopagem com zinco; óxido-redução; vacâncias de oxigênio; síntese de acetona a partir de etanol.

Abstract

Calpa, Leydi Del Rocío Silva; de Avillez, Roberto Ribeiro (Advisor); Appel, Lucia Gorenstin (Co-advisor); **Promotion of monoclinic zirconia redox properties by doping with zinc for the acetone synthesis from ethanol.** Rio de Janeiro, 2015. 102p. PhD thesis – Departamento de Engenharia Química e de Materiais, Pontifícia Universidade Católica of Rio de Janeiro.

This thesis describes the synthesis process of a mixed oxide with Zn and Zr ($Zn_xZr_{1-x}O_y$), through a not yet published technique, as well as the utilization of this material in the acetone synthesis from ethanol. The main goal was to design a catalyst with enhanced oxy-reduction properties and capability for self-regeneration after each cycle. Monoclinic zirconia ($m\text{-ZrO}_2$) is already used in catalysis due to its acidic-basic properties, although its oxy-reduction properties are negligible. The enhancement of the oxy-reduction properties can be reached by substitutional doping of this material with a lower oxidation state metal. The insertion of very small quantities of Zn in the $m\text{-ZrO}_2$ lattice, showed a high increment of its reducibility. The mixed oxides obtained were characterized by several techniques and catalytically tested in the acetone synthesis from ethanol. The results showed that doping allows the formation of oxygen vacancies, which allow oxygen mobility and therefore, the enhancement of reducibility. The reaction selectivity had acetone as majority product. It was shown that water is also produced and that it is dissociated in the oxygen vacancies generating oxidant species. The catalysts regeneration occurs due to those oxidant species. Therefore, it was demonstrated that the technique developed in this study was easy and effective in the synthesis of the mixed oxide with Zn and Zr, a catalyst with simple composition able to conduct every step of the acetone synthesis. This is considered the first step in the commercial feasibility of this material.

Keywords

Mixed oxides type $Zn_xZr_{1-x}O_y$ synthesis; zinc doping technique; oxy-reduction; oxygen vacancies; acetone synthesis from ethanol.

Sumário

1	Introdução	16
2	Revisão bibliográfica	18
2.1.	Produção de acetona a partir de etanol	18
2.2.	Óxidos mistos e seu uso na catálise	26
2.3.	Zircônia monoclínica $m\text{-ZrO}_2$	26
2.3.1.	Promoção das propriedades de óxido redução	27
2.3.2.	Soluções sólidas substitucionais	28
2.4.	Óxidos mistos de Zn e $m\text{-ZrO}_2$ ($\text{Zn}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{2-y}$)	29
2.5.	Técnicas comumente usadas na síntese de óxidos mistos	30
2.5.1.	Coprecipitação	30
2.5.2.	Método de mistura física	32
2.5.3.	Método de sal fundido	33
2.5.4.	Rota de padrão rígido ou de espaço confinado	34
2.5.5.	Método sol-gel	35
2.5.6.	Método sol-gel modificado	36
2.5.7.	Preparação assistida por surfactantes	37
2.5.8.	Impregnação a umidade incipiente ou impregnação em seco	38
2.6.	Caracterização de óxidos mistos	39
2.6.1.	Análise de vacâncias por Espectroscopia de ressonância paramagnética de elétrons (EPR).	40
2.6.2.	Dessorção a Temperatura Programada (TPD) e Redução a Temperatura Programada (TPR).	43
2.6.3.	Reação reversa de deslocamento da água, RWGS, como reação modelo na medida da redutibilidade.	44
3	Objetivo	45

4 Procedimento experimental	46
4.1. Preparação do catalisador	46
4.2. Caracterização dos catalisadores	47
4.2.1. Determinação de área específica pela técnica de BET	47
4.2.2. Análise química por ICP-AES e XPS	47
4.2.3. Análise cristalográfica por difração de raios-X	48
4.2.4. Análise química estrutural por espectroscopia Raman	48
4.2.5. Determinação da presença de vacâncias por EPR	49
4.2.6. Determinação da dissociação de moléculas de água por TPD-H ₂ O	50
4.2.7. Microscopia eletrônica de transmissão, MET	51
4.2.8. Medida de redutibilidade mediante TPR-H ₂	51
4.2.9. Análise das propriedades óxido-redutoras por TPD-etanol utilizando o catalisador reduzido e acompanhamento DRIFTS	52
4.2.10. Análise das propriedades óxido-redutoras por TPD-etanol utilizando o catalisador oxidado e acompanhamento DRIFTS e MS	53
4.2.11. Propriedades óxido-redutoras e a catálise da reação reversa de deslocamento de água (RWGS)	54
4.2.12. Determinação da basicidade superficial por TPD-CO ₂	55
4.2.13. Determinação das propriedades ácidas por TPD-NH ₃	56
4.3. Desempenho dos óxidos sintetizados como catalisadores na reação de síntese de acetona a partir de etanol.	56
5 Resultados e discussão	58
5.1. Caracterização dos catalisadores	58
5.1.1. Determinação de área específica mediante a técnica BET	58
5.1.2. Análise química por ICP-AES e XPS	58
5.1.3. Análise cristalográfica por difração de raios-X	60
5.1.4. Análise química estrutural por espectroscopia Raman	63
5.1.5. Determinação da presença de vacâncias por EPR	66
5.1.6. Determinação da dissociação de moléculas de água mediante	

TPD-H ₂ O	68
5.1.7. Microscopia eletrônica de transmissão, MET	69
5.1.8. Medida de redutibilidade pela técnica de TPR-H ₂	71
5.1.9. Análise das propriedades óxido-redutoras por TPD-etanol utilizando o catalisador reduzido e acompanhamento DRIFTS	72
5.1.10. Análise das propriedades óxido-redutoras por TPD-etanol utilizando o catalisador oxidado e acompanhamento DRIFTS e MS	74
5.1.11. Reação de deslocamento de água reversa, RWGS.	81
5.1.12. Determinação das propriedades ácidas e básicas	82
5.2. Desempenho dos catalisadores sintetizados na reação de geração de acetona a partir de etanol	83
5.2.1. Consideração sobre as etapas do mecanismo reacional	88
6 Conclusões	90
7 Recomendações para trabalhos futuros	92
8 Referências bibliográficas	93
9 Apêndice	99
9.1. Difractogramas indicando o respectivo ajuste Rietveld.	99
9.2. Espectros XPS indicando valores de energia de ligação do zinco	101
9.3. Deconvolução dos espectros de TPD-CO ₂ .	101
9.4. Deconvolução dos espectros de TPD-NH ₃ .	102

Lista de Figuras

Figura 1 - Representação esquemática dos principais produtos químicos derivados do etanol. Diagrama baseado em Appel (2012) ⁴	18
Figura 2 – Obtenção de acetona a partir de etanol. Rota A do mecanismo proposto por Murthy et al. (1988). ⁸	19
Figura 3 – Obtenção de acetona a partir de etanol. Rota B do mecanismo proposto por Murthy et al. (1988). ⁸	20
Figura 4 – Obtenção de acetona a partir de etanol. Mecanismo proposto por Nakajima, et al. (1994). ³	21
Figura 5 – Obtenção de acetona a partir de etanol. Mecanismo proposto por Yee et al. (1999), ¹⁰ empregando CeO ₂	22
Figura 6 – Obtenção de acetona a partir de etanol. Mecanismo proposto por Yee et al. (1999), ¹⁰ empregando Pd/CeO ₂	22
Figura 7 – Obtenção de acetona a partir de etanol. Mecanismo proposto por Nishiguchi et al. (2005) ⁷	23
Figura 8 - Representação esquemática dos níveis energéticos para um elétron livre em função de um campo magnético aplicado, B, indicando absorção EPR. Baseado em Weil & Bolton (2007) ⁵⁰	41
Figura 9 - Representação esquemática de um espectro de absorção convencional, (esquerda), e de um espectro de absorção EPR (direita). Baseado em Weil & Bolton (2007) ⁵⁰	42
Figura 10 - Representação esquemática do pré-tratamento realizado nas amostras prévia análise por EPR, TPD-H ₂ O, TPD-etanol, TPR e RWGS	49
Figura 11 - Representação esquemática do pré-tratamento realizado nas amostras prévia análise por TPD-CO ₂ e TPD-NH ₃	49
Figura 12 - Representação esquemática da análise por EPR.....	50
Figura 13 - Representação esquemática da análise por TPD-H ₂ O.	51
Figura 14 - Representação esquemática da análise por TPR-H ₂	52
Figura 15 - Representação esquemática da análise por TPD-etanol sobre a amostra reduzida.....	53
Figura 16 - Representação esquemática da análise por TPD-etanol	

sobre a amostra oxidada.....	54
Figura 17 - Representação esquemática da análise das amostras na reação RWGS.	54
Figura 18 - Representação esquemática da análise por TPD-CO ₂	55
Figura 19 - Representação esquemática da análise por TPD-NH ₃	56
Figura 20 - Representação esquemática do procedimento nos testes catalíticos na reação de obtenção de acetona a partir de etanol.	57
Figura 21 – Difratoograma da amostra 0,7_Zn indicando o ajuste da fase m-ZrO ₂ e o respectivo erro experimental calculado pelo método de Rietveld, usando o programa TOPAS Academic 4.1 (Alan Coelho, 2007) ⁵⁵	61
Figura 22 – Variação do volume de célula unitária da fase monoclinica com a adição de Zn.....	63
Figura 23 - Espectros Raman de alta resolução, indicando ausência da fase ZnO nas amostras sintetizadas.	64
Figura 24 - Espectros EPR para as amostras m-ZrO ₂ e 0,7_Zn nos seus estados oxidados e reduzidos, indicando sinais característicos de vacâncias após dopagem.....	67
Figura 25 – Perfis de MS do fragmento hidrogênio obtidos durante o TPD-H ₂ O sobre as amostras 0,7_Zn e m-ZrO ₂	68
Figura 26 - Micrografias MET obtidas com microscópio operando em 200 kV. Esquerda) Amostra m-ZrO ₂ em 80.000X, direita) e 400.000X	69
Figura 27 - Micrografia MET obtidas com microscópio operando em 200 kV. Amostra m-ZrO ₂ em 400.000X, exibindo distâncias interplanares de 3,2 Å e planos paralelos	69
Figura 28 - Micrografia MET obtida com microscópio operando em 200 kV. Amostra 0,7_Zn, 400.000X. Direita) imagem original, esquerda) planos coloridos inseridos na mesma imagem da direita, indicando a contração interplanar nos contornos da partícula.	70
Figura 29 - Perfis de TPR das quatro amostras sintetizadas medidos entre 35 e 450 °C.	71
Figura 30 - Hidrogênio consumidos por massa de cada catalisador no processo de TPR de 30 a 450 °C.....	72

Figura 31 - Espectros de vibração IV das espécies adsorvidas nas amostras m-ZrO ₂ e 0,7_Zn na adsorção de etanol em três temperaturas diferentes.	73
Figura 32 - Espectros DRIFTS obtidos durante o TPD-etanol sobre as amostras a) m-ZrO ₂ e b) 0,7_Zn. Região característica de espécies etóxido.....	75
Figura 33 - Espectros DRIFTS obtidos durante o TPD-etanol sobre as amostras a) m-ZrO ₂ e b) 0,7_Zn. Região característica de espécies acetato.	75
Figura 34 - Espectros MS obtidos durante o TPD-etanol sobre as amostras 0,7_Zn e m-ZrO ₂	79
Figura 35 - Taxas de conversão de CO ₂ na reação de RWGS empregando as amostras estudadas.	81
Figura 36 - Seletividade em isoconversão (40%) na reação de síntese de acetona a partir de etanol a 400 °C, utilizando os óxidos mistos e a m-ZrO ₂	84
Figura 37 - Seletividade em isoconversão (60%) na reação de síntese de acetona a partir de etanol a 400 °C, utilizando diversos catalisadores.	85
Figura 38 - Seletividade da reação de conversão etanol-acetona com a mudança da temperatura, usando 50 mg do catalisador 0,7_Zn.	87
Figura 39 - Seletividade e conversão de etanol a 400 °C em função da velocidade espacial, WHSV, utilizando o catalisador 0,7_Zn.....	88
Figura 40 – Esquema reacional considerando as etapas envolvidas na produção de acetona a partir de etanol utilizando o catalisador 0,7_Zn. .	89

Lista de Tabelas

Tabela 1 Nomenclatura dos óxidos mistos; área específica; Razões atômicas Zn/Zr medidas por ICP-AES e XPS e energias de ligação (BE) determinadas por XPS.....	59
Tabela 2 Parâmetros cristalográficos determinados após refinamento Rietveld dos dados de DRX, usando o programa TOPAS Acadêmico 4.1. (Alan Coelho, 2007) ⁵⁵	62
Tabela 3 – Números de onda (cm ⁻¹) teóricos associados às bandas de vibração e os valores experimentais observados nos espectros Raman dos óxidos sintetizados.....	65
Tabela 4 - Vibrações DRIFTS das bandas de absorção de espécies etóxido e acetato calculados no presente estudo e reportados na bibliografia para diversos materiais	76
Tabela 5 - Densidade de sítios básicos e ácidos fracos (f), médios (m), fortes (F) e totais (T).....	82

A simplicidade é o último grau de sofisticação.
Leonardo da Vinci