

4 Procedimento experimental

4.1. Preparação do catalisador

A seguir, descreve-se a nova técnica de preparação de óxidos mistos de Zn e $m\text{-ZrO}_2$. A definição do procedimento teve como base a seleção de uma das técnicas mais simples já existentes, a qual foi simplificada. Assim, o procedimento guarda similitude com a técnica de impregnação a umidade incipiente, porém, carece da etapa de evaporação e se modificou de maneira tal a evitar a formação de um óxido na superfície do suporte, i.e. sem atingir o limite de solubilidade do Zn na rede hospedeira da $m\text{-ZrO}_2$.

Foram preparados três catalisadores e uma amostra de referência, mediante o seguinte procedimento: prepararam-se soluções de nitrato de zinco, em concentrações 0,04, 0,08, 0,12 M, utilizando um reagente da VETEC ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), P.A. Utilizaram-se 75 mL de cada solução, e misturaram-se com 5 gramas de zircônia monoclinica comercial ($m\text{-ZrO}_2$ da NORPRO), previamente moída e peneirada (tamanho de partícula $< 63 \mu\text{m}$). Cada uma das misturas foi colocada em balão de vidro e mantidas em banho ($70 \text{ }^\circ\text{C}$) com agitação constante durante 4 h. Foi utilizado o banho com agitação de um rotavapor. Posteriormente, o material foi filtrado, seco a $100 \text{ }^\circ\text{C}$ durante uma noite e calcinado a $450 \text{ }^\circ\text{C}$ por 12 h. Uma amostra de $m\text{-ZrO}_2$ também foi calcinada nessa temperatura, com o intuito de usá-la como amostra de referência.

Adicionalmente, uma amostra de $m\text{-ZrO}_2$ foi tratada com o procedimento indicado acima, porém utilizando água pura no lugar das soluções de nitrato. Esta amostra, denominada $m\text{-ZrO}_2$ branco, foi utilizada unicamente em análises de DRX para determinar se o contato do material com água gera algum efeito cristalográfico.

Finalmente, foram preparados três catalisadores adicionais utilizando soluções de nitrato de zinco em concentrações 0,18, 0,27, 0,40 M. Estes óxidos foram analisados por ICP-AES com o objetivo de comparar seu conteúdo de Zn

com os anteriores, a fim de definir se a maiores concentrações das soluções de Zn, o sistema ainda continuava solubilizando este metal.

4.2. Caracterização dos catalisadores

4.2.1. Determinação de área específica pela técnica de BET

A área específica (S_{BET}) foi determinada por fisissorção de nitrogênio (N_2) em um equipamento *Micromeritics* ASAP 2010. As amostras foram inicialmente limpas, aquecendo-as a 100 °C por 24 h. O N_2 foi adsorvido a -196 °C. Os resultados obtidos foram calculados pelo método de BET.

4.2.2. Análise química por ICP-AES e XPS

A análise química mássica dos catalisadores foi realizada por espectrometria de emissão atômica por plasma induzido (ICP-AES), também conhecida como ICP-OES (espectrometria de emissão ótica). Foram analisados os elementos zinco (Zn) e zircônio (Zr). Foi utilizado um espectrômetro de emissão ótica *Optima 300 DV* da *Perkin Elmer Instruments*. As condições do plasma usado foram: Ar do plasma, 15 Lmin⁻¹; Ar auxiliar, 0,2 Lmin⁻¹; Ar de nebulização, 0,60 Lmin⁻¹ e, potencia aplicada, 1400 W. O sistema de introdução das amostras era formado por um nebulizador concêntrico modelo *Seaspray (Glass Expansion)*, câmara tipo ciclônica modelo *Twinnabar (Glass Expansion)*, injetor de alumina de 2,0 mm de diâmetro interno e taxa de aspiração da amostra de 1,5 mLmin⁻¹.

Já a concentração desses mesmos elementos na superfície dos óxidos, foi realizada mediante espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS). As análises de XPS foram conduzidas utilizando um equipamento SPECS PHOIBOS-150 e um canhão de raios-X, XR-50 de duplo anodo. Os valores de energia de ligação (BE) foram corrigidos utilizando a energia do carbono C1s (284,6 eV) como padrão interno. Os espectros obtidos foram tratados utilizando a função *Shirley* do programa CasaXPS⁵⁴. Uma amostra de ZnO comercial foi também analisada por esta técnica, com o objetivo de comparar sua energia de ligação com aquela presente nos catalisadores objetos de estudo.

4.2.3.

Análise cristalográfica por difração de raios-X

As análises foram conduzidas em um difratômetro D8 Discover da Bruker, equipado com um detector LynxEye e fonte de radiação $\text{CuK}\alpha$. Os dados foram coletados em uma faixa de ângulo de difração $2\theta = 12 - 90^\circ$, com passo de $0,02^\circ$ e tempo por passo de 0,6 s, empregando a geometria Bragg-Brentano e tensão de aceleração de 40 kV e corrente de 40 mA.

As análises dos padrões de difração foram realizadas mediante ajuste por refinamento Rietveld com parâmetros fundamentais, utilizando o software TOPAS Academic v. 4.1 (Alan Coelho, 2007).⁵⁵

4.2.4.

Análise química estrutural por espectroscopia Raman

Espectros Raman de alta resolução foram coletados usando um equipamento Raman Confocal NT-MDT, tipo Ntegra Spectra, provido de: detector CCD; sistema de resfriamento termoelétrico baseado no efeito Peltier; e um microscópio ótico com única lente objetiva de 100X e abertura numérica de 0,7 para focalização do laser na amostra. Foi utilizado um laser azul (473 nm), uma potência máxima de 50 mW e uma grade com resolução espectral de 1 cm^{-1} . A temperatura de trabalho do equipamento foi de -50°C .

Para as análises realizadas pelas técnicas indicadas a seguir, as amostras analisadas foram pré-tratadas. Para o caso de técnicas como EPR, TPD, TPR e RWGS, o pré-tratamento, segundo indicado no esquema da Figura 10, consistiu de uma secagem das amostras com N_2 (90 mLmin^{-1}) a 130°C por 30 min, seguida de uma redução com 10% H_2/N_2 (90 mLmin^{-1}) a 450°C ($10^\circ\text{C min}^{-1}$) por 1 h. Posteriormente o material foi purgado com He a 450°C e então, resfriado sob vazão de He (50 mLmin^{-1}) até atingir temperatura de análise. Algumas variações neste pré-tratamento tais como tipo de gás inerte usado (N_2 ou He), tempo de purga e pequenas variações nas vazões estão indicadas em cada análise.

Para o caso das análises por TPD- CO_2 e TPD- NH_3 , o pré-tratamento incluiu, além do processo anterior (Figura 10), uma reoxidação com ar sintético (90 mLmin^{-1}), a 450°C por 30 min, como indicado na figura 11, abaixo.

No caso do TPD-etanol, as experiências foram realizadas tanto nas amostras reduzidas (vide Figura 15), quanto oxidadas (Figura 16), para efeitos de comparação. Todas as taxas de aquecimento foram de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$.

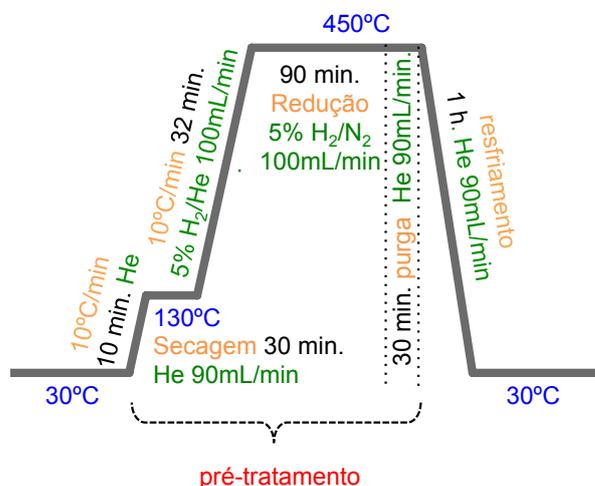


Figura 10 - Representação esquemática do pré-tratamento realizado nas amostras prévia análise por EPR, TPD-H₂O, TPD-etanol, TPR e RWGS

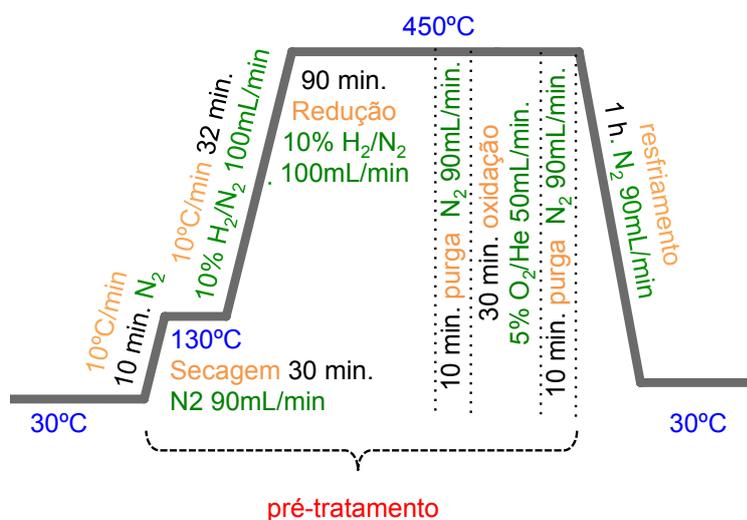


Figura 11 - Representação esquemática do pré-tratamento realizado nas amostras prévia análise por TPD-CO₂ e TPD-NH₃.

4.2.5.

Determinação da presença de vacâncias por EPR

Espectroscopia de ressonância paramagnética de elétrons (EPR) foi a técnica utilizada para a análise da presença de vacâncias tanto na superfície quanto no interior das partículas dos óxidos. As análises foram conduzidas num equipamento da Bruker ESP 300e operado em banda-X (9,7 GHz). Os espectros

foram obtidos a temperatura ambiente; foi utilizada uma potência de micro-ondas de 20 mW, amplitude de modulação do campo magnético de 5 G e frequência de modulação de 100 GHz. Sinais na região de campo alto com valores de g perto de 2 foram simuladas usando a rotina *easyspin* do Matlab ®. O equipamento foi disponibilizado pelo laboratório de EPR do Instituto Brasileiro de Pesquisas Física, CBPF.

Como indicado na Figura 12, o material foi previamente seco com N_2 (90 mLmin⁻¹) a 130 °C por 30 min e reduzido com 10% H_2/N_2 (100 mLmin⁻¹) a 450 °C (10 °C min⁻¹) por 1 h.

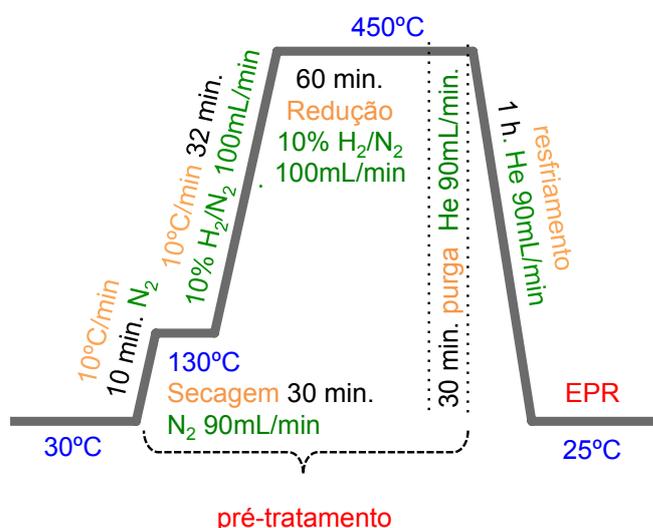


Figura 12 - Representação esquemática da análise por EPR.

4.2.6.

Determinação da dissociação de moléculas de água por TPD- H_2O

A determinação da possibilidade de dissociação de água na superfície dos óxidos foi analisada mediante dessorção de água a temperatura programada (TPD- H_2O), vide esquema da Figura 13 a seguir.

As amostras analisadas foram secas a 130 °C (10 °Cmin⁻¹) sob vazão de He (50 mLmin⁻¹). A seguir reduzidas com 5% H_2/He (50 mLmin⁻¹) a 450 °C (10 °Cmin⁻¹) por 1h e purgadas com He a 450 °C por 30 min. O sistema foi resfriado com vazão de He (50 mLmin⁻¹) até atingir temperatura ambiente. A adsorção da água foi conduzida durante 1 h a 30 °C. A vazão de He no saturador (40 °C) foi de 50 mLmin⁻¹. O TPD da água ocorreu sob corrente de He (50 mLmin⁻¹) até 450 °C

(10 °Cmin⁻¹). Os espectros foram analisados após normalização por pulsos de H₂ e pela massa de amostra. Vide Figura 13.

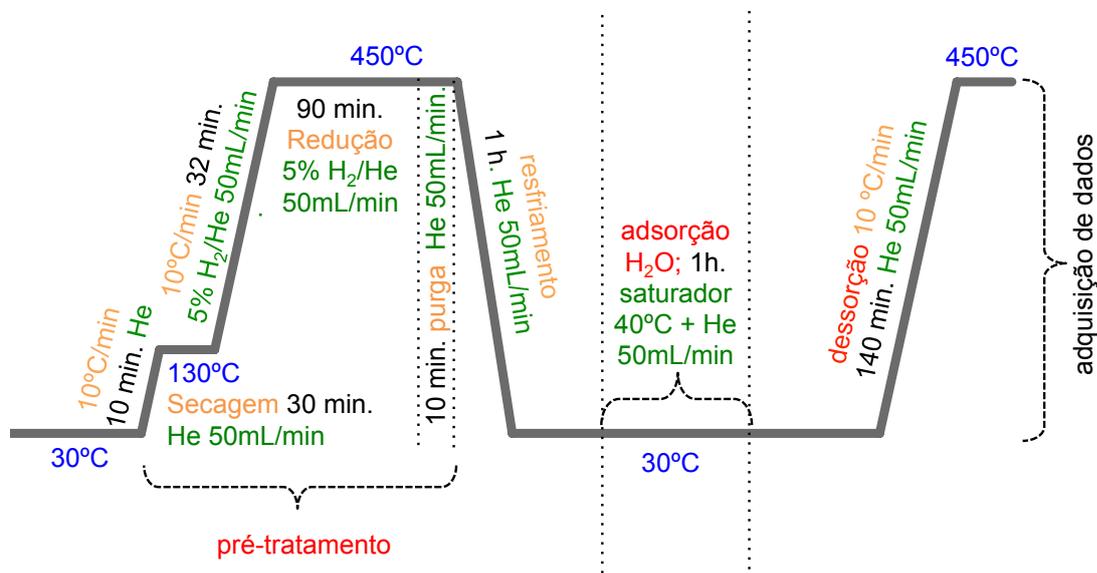


Figura 13 - Representação esquemática da análise por TPD-H₂O.

4.2.7. Microscopia eletrônica de transmissão, MET

Micrografias MET foram obtidas num Microscópio JEOL JEM-2010, operando a 200 kV. As amostras foram previamente diluídas em álcool isopropílico, dispersadas por ultrassom e depositadas em grades de cobre. Imagens com aumentos de até 600.000X foram coletadas.

4.2.8. Medida de redutibilidade mediante TPR-H₂

A redutibilidade das amostras foi analisada mediante redução a temperatura programada com hidrogênio (TPR-H₂) segundo procedimento indicado na Figura 14.

As amostras (200 mg) foram pré-tratadas para remoção de espécies carbonato na superfície. O material foi seco com N₂ (30 mLmin⁻¹) a 130 °C por 30 min. Em seguida, foi reduzido com 2% H₂/N₂ (30 mLmin⁻¹) a 450 °C (10 °C min⁻¹) por 1 h e, então, reoxidado por 30 min a temperatura ambiente com corrente de ar sintético (30 mLmin⁻¹). O TPR-H₂ foi conduzido sob vazão de 2% H₂/N₂ (30

mLmin⁻¹), e taxa de aquecimento do material (10 °C min⁻¹) em uma faixa de 30 a 450 °C.

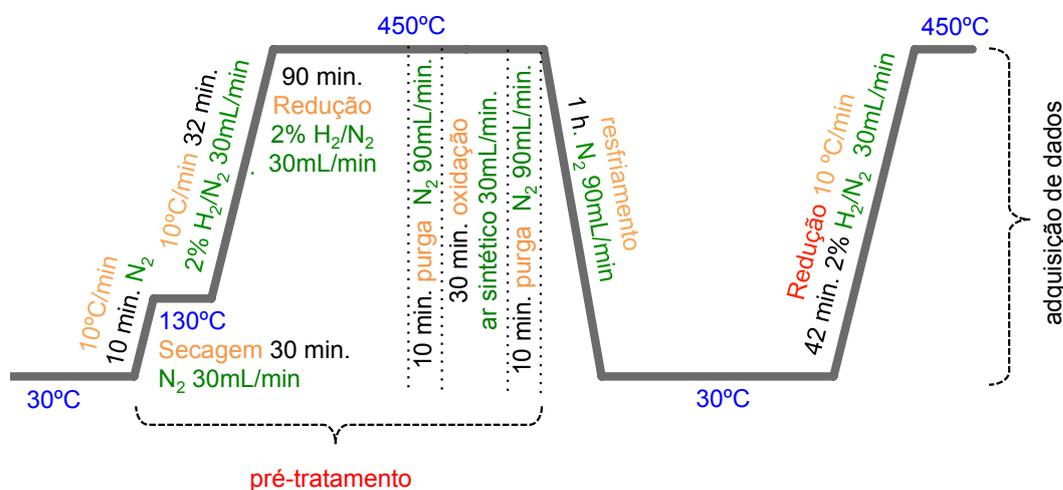


Figura 14 - Representação esquemática da análise por TPR-H₂.

As amostras (200 mg) foram pré-tratadas para remoção de espécies carbonato na superfície. O material foi seco com N₂ (30 mLmin⁻¹) a 130 °C por 30 min. Em seguida, foi reduzido com 2% H₂/N₂ (30 mLmin⁻¹) a 450 °C (10 °C min⁻¹) por 1 h e, então, reoxidado por 30 min a temperatura ambiente com corrente de ar sintético (30 mLmin⁻¹). O TPR-H₂ foi conduzido sob vazão de 2% H₂/N₂ (30 mLmin⁻¹), e taxa de aquecimento do material (10 °C min⁻¹) em uma faixa de 30 a 450 °C.

4.2.9.

Análise das propriedades óxido-redutoras por TPD-etanol utilizando o catalisador reduzido e acompanhamento DRIFTS

A capacidade óxido-redutora das amostras foi determinada mediante análise das espécies presentes na sua superfície após adsorção de etanol em diferentes temperaturas. As espécies foram identificadas por espectroscopia vibracional na região infravermelho (DRIFTS). O procedimento foi conduzido em um espectrômetro Nicolet Nexus 6700, equipado com detector MCT/B, célula de refletância difusa Spectra-Tech e janela de Zinco-Selênio. Os espectros foram obtidos com resolução de 4 cm⁻¹ e 256 varreduras. As amostras foram previamente tratadas (vide Figura 15) reduzindo-as com 6% H₂/He (90 mLmin⁻¹)

a 450 °C por 1 h. O etanol foi mantido em um saturador a 10 °C. A adsorção do vapor de etanol realizou-se a 25 °C utilizando um corrente de He (12 mLmin⁻¹) como gás de arraste. Os espectros das espécies adsorvidas foram coletados a 25, 50 e 100 °C.

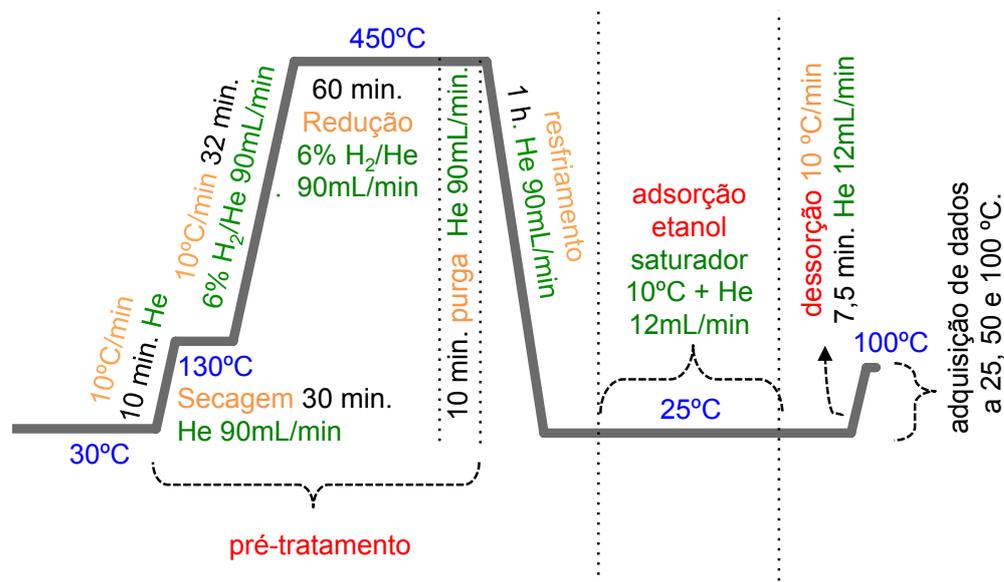


Figura 15 - Representação esquemática da análise por TPD-etanol sobre a amostra reduzida.

4.2.10.

Análise das propriedades óxido-redutoras por TPD-etanol utilizando o catalisador oxidado e acompanhamento DRIFTS e MS

Uma análise do estado óxido-redutor dos materiais foi realizada mediante termo-dessorção a temperatura programada de etanol (TPD-etanol), processo acompanhado por DRIFTS e espectroscopia de massas (MS) (vide Figura 16). Como a Figura 16 indica, o pré-tratamento das amostras incluiu uma secagem a 130 °C por 30 min com He (18 mLmin⁻¹). Posteriormente uma redução a 450 °C por 1 h com vazão de 22% H₂/He (23 mLmin⁻¹), seguida de uma purga (He) por 10 min na mesma temperatura. A seguir, o catalisador foi oxidado a 450 °C por 30 min com a mistura 21% O₂/He (17 mLmin⁻¹), seguida de uma purga e resfriamento até 50 °C. A adsorção do etanol ocorreu a 50 °C. O etanol, proveniente de um saturador mantido a 10 °C, foi arrastado até o material utilizando uma vazão de 10 mLmin⁻¹ de He. A dessorção foi realizada com He (38 mLmin⁻¹). Os espectros foram coletados a cada 50 °C desde 50 até 450 °C. Foi utilizado um espectrômetro Nexus Nicolet 6700 equipado com detector MCT/B

célula de refletância difusa Harick com janelas de ZnSe. Os compostos produzidos foram analisados *on-line* em espectrômetro de massas (MS). Um espectro da amostra pré-tratada, antes da adsorção, foi usado como ruído de fundo, para ser subtraído dos espectros seguintes. O fragmento (m/z) acompanhados via MS foi o fragmento 2 correspondente ao hidrogênio.

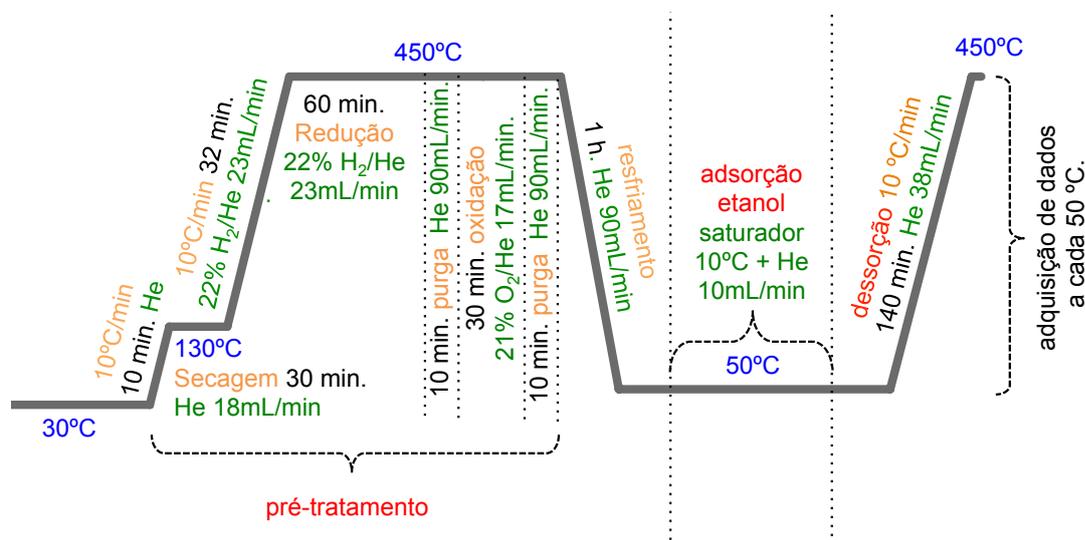


Figura 16 - Representação esquemática da análise por TPD-etanol sobre a amostra oxidada.

4.2.11.

Propriedades óxido-redutoras e a catálise da reação reversa de deslocamento de água (RWGS)

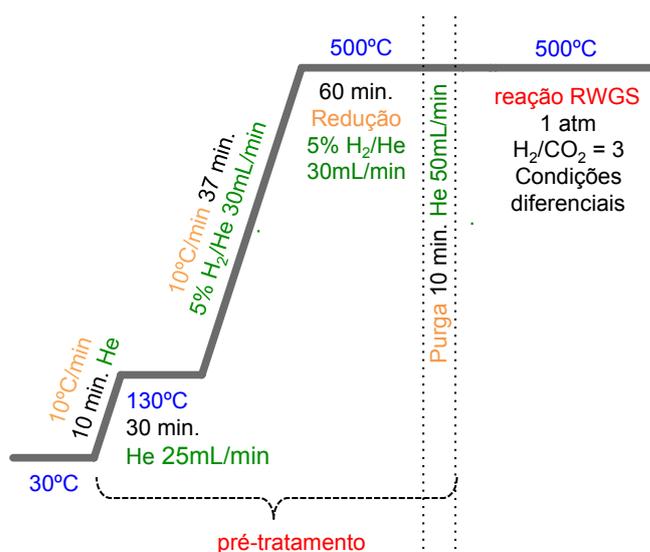


Figura 17 - Representação esquemática da análise das amostras na reação RWGS.

Os testes catalíticos da reação RWGS foram realizados num reator de leito fixo e monitorados *online* por cromatografia em fase gasosa. Como ilustrado na Figura 17, os óxidos catalisadores foram previamente secos com N₂ (25 mLmin⁻¹) a 130 °C por 30 min, e em seguida, reduzidos com 5% H₂/He (30 mLmin⁻¹) a 500 °C durante 1 hora. A taxa da reação foi calculada levando em conta as condições diferenciais de operação (Volume diferencial, ΔV), 500 °C, pressão atmosférica e razão H₂/CO₂ = 3.

4.2.12. Determinação da basicidade superficial por TPD-CO₂

A determinação da densidade de sítios básicos nos óxidos preparados foi conduzida mediante termo dessorção programada de dióxido de carbono (TPD-CO₂) como ilustrado na Figura 18.

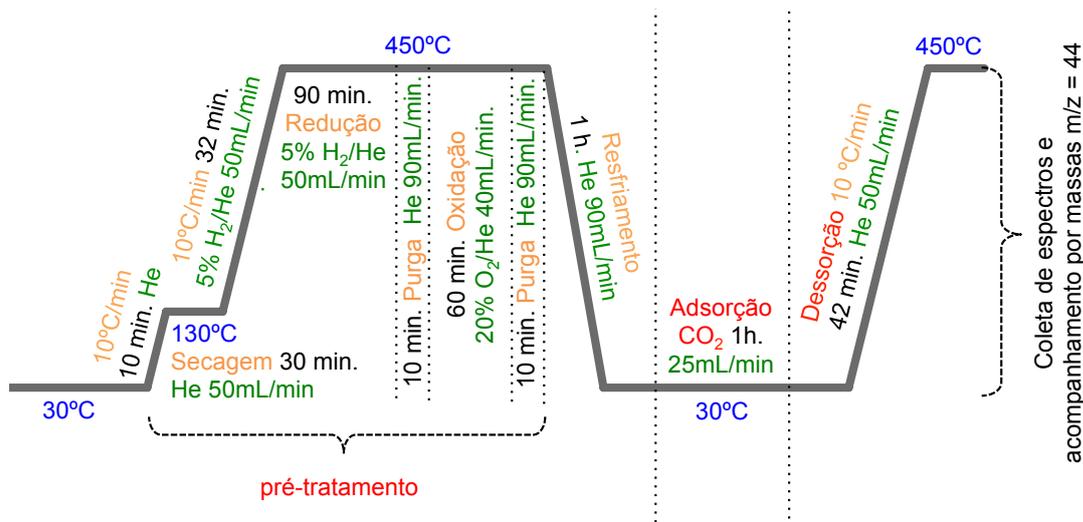


Figura 18 - Representação esquemática da análise por TPD-CO₂.

Os materiais foram pré-tratados: secos com N₂ (30 mLmin⁻¹) a 130 °C por 30 min, reduzidos com 5% H₂/N₂ (50 mLmin⁻¹) a 450 °C (10 °C min⁻¹) por 1 h, e, então reoxidados com 20% O₂/He (40 mLmin⁻¹) a 450 °C por 1 h. Uma vez tratados, foi realizada a adsorção do CO₂. O procedimento foi conduzido a temperatura ambiente durante 1 h, utilizando uma corrente de 25 mLmin⁻¹ de CO₂. Já a dessorção foi realizada utilizando uma vazão de 50 mLmin⁻¹ de hélio (He), e aquecimento desde temperatura ambiente até 450 °C, a uma taxa de 10 °Cmin⁻¹. O processo foi acompanhado por espectrometria de massas (MS). O sinal m/z = 44, correspondente ao CO₂, foi coletado constantemente.

A análise dos sítios básicos, foi realizada pela deconvolução gaussiana dos perfis de dessorção de CO_2 , utilizando o recurso disponível no software Origin Pro. v. 8.0 ®.

4.2.13.

Determinação das propriedades ácidas por TPD- NH_3

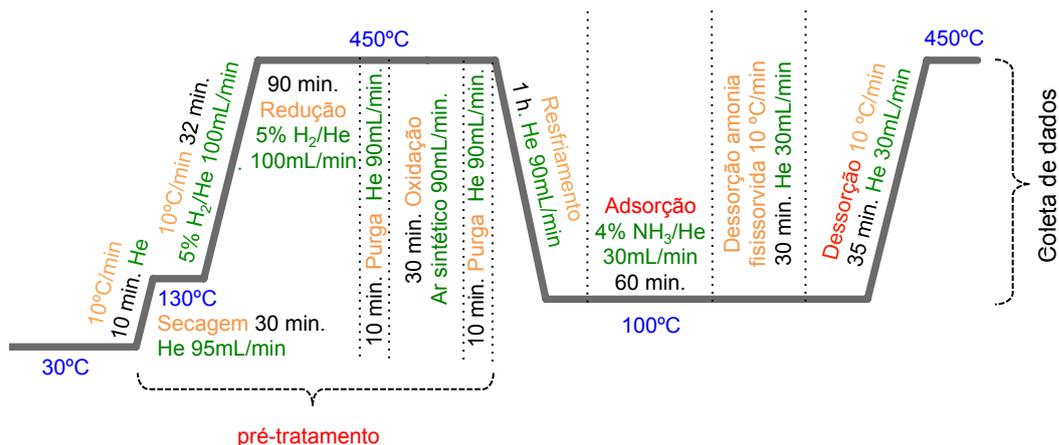


Figura 19 - Representação esquemática da análise por TPD- NH_3 .

As medidas de acidez foram realizadas mediante termo-dessorção de amônia (TPD- NH_3). Os óxidos (600 mg) foram pré-tratados (vide Figura 19) com secagem a 130 °C por 30 min com N_2 (90 mLmin⁻¹), reduzidos com 10% H_2/N_2 (100 mLmin⁻¹), a 450 °C (10 °C min⁻¹) por 1 h. e, então, reoxidados com ar sintético (90 mLmin⁻¹), a 450 °C por 30 min. A adsorção de amônia foi realizada utilizando uma corrente (30 mLmin⁻¹) de uma mistura 4% NH_3/He , a 100 °C. A amônia fisissorvida foi retirada utilizando um corrente de He (30 mLmin⁻¹) durante 30 min. A mesma corrente foi utilizada para realizar a termo-dessorção da amônia quimissorvida, realizada em uma faixa de temperatura de 100 °C a 450 °C, e taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹.

4.3.

Desempenho dos óxidos sintetizados como catalisadores na reação de síntese de acetona a partir de etanol.

Os testes catalíticos foram conduzidos num sistema contendo um reator de leito fixo, dois saturadores, um para a água e outro para o etanol, e análise *on-line* por cromatografia em fase gasosa. A reação ocorreu com vazão (70 mLmin⁻¹) de

$\text{N}_2:\text{H}_2\text{O}:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 91:8:1$ mol%. Como ilustrado na Figura 20, os catalisadores foram previamente secos com 90 mLmin^{-1} de N_2 a 130°C por 30 min, e reduzidos com 10% H_2/N_2 (30 mLmin^{-1}) a 450°C durante 1 h. Os testes foram realizados a 1 atm de pressão e a 400°C , a exceção dos testes realizados para avaliar o efeito da temperatura, os quais ocorreram entre 350 e 475°C . A quantidade de catalisador utilizada foi de 50 mg,. No caso dos testes para avaliação do efeito da velocidade espacial (WHSV), a qual foi estudada em 65, 80, 125 e $150 \text{ Lg}^{-1}\text{h}^{-1}$, foi utilizada uma massa 63, 50, 33 e 27 mg, respectivamente. Nos testes em isoconversão (40%), foram utilizados 50, 40 e 33 mg para as amostras 0,4_Zn, 0,6_Zn e 0,7_Zn, respectivamente. Os produtos da reação foram analisados a cada 30 min durante 12 h, com um cromatógrafo de gás GC Agilent 6890. A conversão de etanol, assim como a seletividade foram analisadas.

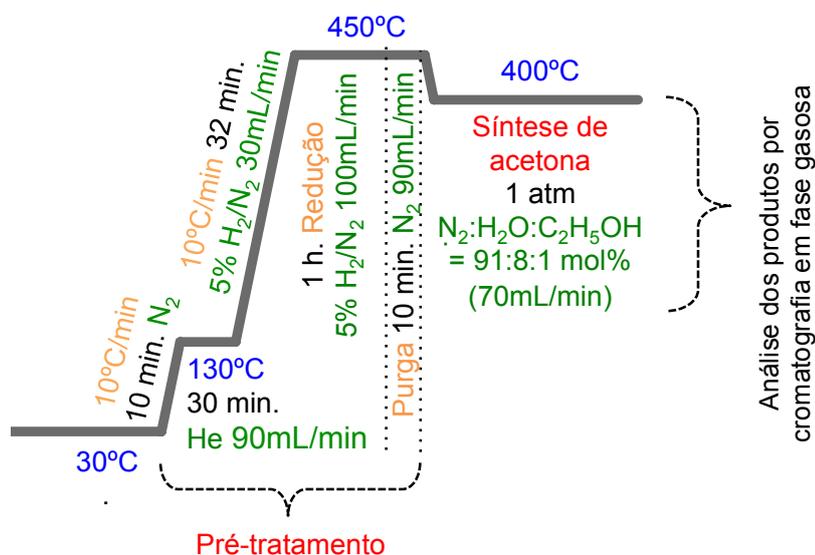


Figura 20 - Representação esquemática do procedimento nos testes catalíticos na reação de obtenção de acetona a partir de etanol.

Finalmente, com o fim de comparar o desempenho dos óxidos mistos propostos no presente estudo com os do trabalho realizado por Rodrigues *et al.* (2013),¹¹ foram testados, nas mesmas condições de reação, o CZA ($\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$), a $m\text{-ZrO}_2$, a mistura $m\text{-ZrO}_2 + \text{CZA}$ (50:50) e a mistura física $\text{CZA}+\text{ZrO}_2$ ($\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2$) em relação 50:50. Os testes foram realizados em isoconversão = 60%.