

5 Resultados e discussão

5.1. Caracterização dos catalisadores

5.1.1. Determinação de área específica mediante a técnica BET

A área específica dos óxidos mistos e da $m\text{-ZrO}_2$ está indicada na Tabela 1. Pela comparação dos valores obtidos, pode-se afirmar que não houve mudança da área específica após a dopagem, uma vez que as diferenças nos valores são consideradas como parte do erro intrínseco no equipamento/técnica de medição, o qual está em torno de $\pm 10\%$. Contudo vale ressaltar que possíveis mudanças no seu comportamento catalítico destes materiais estarão diretamente relacionadas principalmente com as características físico-químicas superficiais e não unicamente com a extensão da área específica.

Assim, as características físico-químicas analisadas nos materiais sintetizados são apresentadas a seguir.

5.1.2. Análise química por ICP-AES e XPS

A análise química elementar de zinco (Zn) e zircônio (Zr) contidos em toda a extensão mássica dos óxidos, foi realizada mediante ICP-AES. As medições, descritas na Tabela 1, estão apresentadas em unidades de porcentagem em massa (% m/m). O valor da quantificação de Zn em cada amostra foi utilizado para conferir uma identificação específica das mesmas, valor que difere da molaridade (M) de solução de zinco utilizada. Assim, por exemplo, a amostra denominada 0,7_Zn, corresponde ao material de $m\text{-ZrO}_2$ dopado com solução de Zn (0,12M), mas que contém 0,7 % m/m Zn após a dopagem. Pode-se observar na primeira coluna da Tabela 1, a nomenclatura dos óxidos, indicando sua respectiva quantidade de Zn.

Quanto as amostras preparadas com soluções mais concentradas de Zn, i.e., 0,18, 0,27 e 0,40M, os resultados da análise química por ICP-AES indicaram que não foi possível obter óxidos com quantidades maiores de Zn do que com as três amostras anteriores (utilizando soluções 0,04, 0,08 e 0,12 M), possivelmente porque o limite de solubilidade do Zn na zircônia tenha sido atingido. Assim, utilizando as soluções 0,18, 0,27 e 0,40M, as concentrações finais de Zn nos óxidos foram 0,6, 0,6 e 0,5 %m/m Zn, respectivamente. Por esta razão, o estudo foi realizado unicamente com as primeiras três amostras descritas na Tabela 1.

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

Amostras	Solução de zinco utilizada (M)	Área BET (m^2g^{-1})	%p/p Zn ICP-AES	at. % Zn		Zn/Zr at. %		BE (eV)	
				ICP-AES	XPS	ICP-AES	XPS	Zn 2p _{3/2}	Zn 2p _{1/2}
<i>m</i> -ZrO ₂	--	91	--	--	--	--	--	--	--
0,4_Zn	0,04	87	0,4	0,92	0,791	0,009	0,023	1021,9	1044,9
0,6_Zn	0,08	98	0,6	1,23	1,179	0,012	0,035	1022,0	1045,0
0,7_Zn	0,12	98	0,7	1,43	1,492	0,015	0,045	1021,9	1044,9
ZnO	--	--	--	--	--	--	--	1021,3	1044,5

A técnica de XPS também permitiu avaliar a composição química (Zn e Zr) dos óxidos sintetizados, dessa vez na sua região superficial.

Com o objetivo de identificar mudanças na concentração de Zn na superfície e no *bulk** do material, foram calculadas as razões dos valores de porcentagem atômica (at. %) do Zn em relação ao do Zr, (Zn/Zr) para cada uma das duas técnicas empregadas, ICP e XPS. Os valores obtidos são apresentados na sétima e oitava colunas da Tabela 1.

Observa-se que os valores das razões Zn/Zr determinados por XPS foram sempre maiores que os valores determinados por ICP-AES em todas as amostras, portanto pode-se inferir que os óxidos contém maior quantidade de Zn na superfície em relação ao interior de suas partículas. Este resultado é compatível com o esperado para um processo de difusão de Zn dentro da *m*-ZrO₂.

* Termo utilizado para fazer referência a características mássicas de um material.

Assim, o próximo passo é dedicado à determinação da posição dos átomos de Zn dentro da rede cristalina da zircônia e do(s) tipo(s) de composto(s) que está (estão) se formando. Pelas características do processo, existe a possibilidade de que o Zn esteja formando uma fase de ZnO.

Para descartar ou conferir a possível formação de ZnO é necessário conhecer a vizinhança atômica do Zn. A técnica de XPS permitiu identificar os valores de energia de ligação (BE^*) do Zn com seus vizinhos mais próximos. Assim foram analisadas as ligações Zn $2p_{3/2}$ e Zn $2p_{1/2}$ tanto das amostras sintetizadas quanto de uma amostra de ZnO comercial, para efeitos de comparação. Os valores destas ligações, medidas em elétron volts (eV), estão descritas nas últimas duas colunas da Tabela 1, e os gráficos dos espectros respectivos estão indicados na seção do Apêndice, página 99. Pode-se observar que para a ligação $2p_{3/2}$, a menor diferença existente entre o ZnO e as amostras dopadas é de 0,7 eV, e para a ligação $2p_{1/2}$ é de 0,4. Uma vez que a técnica de XPS é uma técnica bastante precisa, estas diferenças indicam que as ligações do Zn não correspondem a ligações referentes ao composto de ZnO, ao menos, na superfície. Pode-se verificar este fato no *bulk* das partículas por análises mediante técnicas como DRX e/ou espectroscopia Raman.

5.1.3. Análise cristalográfica por difração de raios-X

Os padrões de difração foram refinados pelo método *Rietveld*, com emprego do programa TOPAS *Academic* 4.1 (Alan Coelho, 2007)⁵⁵. A Figura 21 indica o padrão de difração da amostra 0,7_Zn com seu respectivo ajuste e erro residual. Os difratogramas das outras amostras estão indicadas na seção do Apêndice, página 99. Os resultados permitiram determinar as fases presentes nas amostras, assim como também parâmetros cristalinos: tamanho de cristalito, parâmetros de rede a , b , c , γ e volume das células unitárias. Estes resultados estão descritos na Tabela 2.

A Tabela 2 também inclui uma amostra denominada “branco”, como indicado na seção 4.1, correspondente à zircônia tratada de maneira similar às amostras dopadas mas substituindo a solução de nitrato por água pura, além da

* Siglas do inglês *Binding Energy*

amostra de $m\text{-ZrO}_2$, que foi utilizada para comparação com as amostras dopadas nas demais análises.

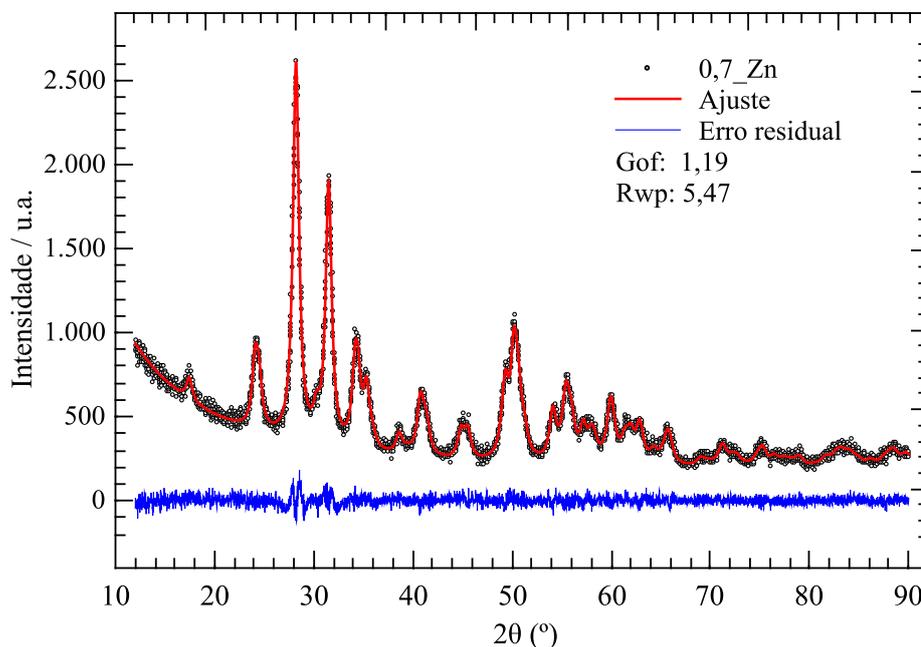


Figura 21 – Difratograma da amostra 0,7_Zn indicando o ajuste da fase $m\text{-ZrO}_2$ e o respectivo erro experimental calculado pelo método de *Rietveld*, usando o programa TOPAS Academic 4.1 (Alan Coelho, 2007)⁵⁵

A análise evidenciou que não existe uma fase de ZnO, comprovando que todas as amostras, inclusive a zircônia comercial, são compostas de zircônia principalmente na fase monoclinica ($m\text{-ZrO}_2$), e pequenas quantidades na fase tetragonal ($t\text{-ZrO}_2$). Vide valores na Tabela 2.

O refinamento dos dados de difração realizado pelo método de *Rietveld* permitiu determinar que o óxido misto sintetizado está formado por partículas nanométricas, cujo tamanho médio é de menos de 9 nm em todos os casos, inclusive no caso da $m\text{-ZrO}_2$. As variações em percentagem em peso estão dentro do erro experimental deste método.

Os tamanhos dos cristalitos foram estimados da largura integral do pico de difração, LVol-IB.

Tabela 2 Parâmetros cristalográficos determinados após refinamento *Rietveld* dos dados de DRX, usando o programa TOPAS Acadêmico 4.1. (Alan Coelho, 2007)⁵⁵

Amostra		0,4_Zn	0,6_Zn	0,7_Zn	<i>m</i> -ZrO ₂ (450 °C)	(branco)
Fase (%m/m média)	<i>m</i>	96,2				
	<i>t</i>	3,8				
Qualidade do ajuste		1,23	1,19	1,19	1,19	1,24
Rwp		4,95	5,77	5,47	5,51	5,28
Fase monoclinica (<i>m</i>)						
Parâmetros cristalinos (Å) e (°)	a	5,1508	5,1504	5,1499	5,1479	5,1522
	b	5,2063	5,2061	5,2041	5,2049	5,2066
	c	5,3218	5,3188	5,3185	5,3172	5,3210
	γ	99,2340	99,2369	99,2500	99,2445	99,2414
Volume de célula (Å ³)		140,8620	140,7664	140,6848	140,6195	140,8853
Ocupação	O ⁻²	1	0,94	0,98	0,98	1
	O ⁻²	1	0,94	0,98	0,98	1
	Zr ⁺⁴	0,98	0,81	0,96	1	1
	Zn ⁺²	0,02	0,19	0,04	0	0
Tamanho médio de cristalito L-Vol IB (nm)		8,4	8,2	8,4	8,5	8,5
Fase tetragonal (<i>t</i>)						
Parâmetros cristalinos (Å)	a	3,6037	3,6093	3,5899	3,6030	3,6031
	c	5,1821	5,1700	5,1907	5,1800	5,1879
Volume de célula (Å ³)		67,2976	67,3487	66,8933	67,2465	67,3499
Tamanho médio de cristalito L-Vol IB (nm)		6,37	7,82	7,84	8,86	

Comparando os resultados das amostras dopadas com os da *m*-ZrO₂, observa-se que o tamanho de cristalito não muda..

Comparando as duas amostras de zircônia, *m*-ZrO₂ e branco, observa-se que o procedimento de “dopagem”, mesmo com água pura, já causa um incremento no volume médio de célula unitária, alteração que pode estar associada com a entrada

de oxigênio na rede, uma vez que a zircônia comercial já apresenta alguma quantidade de vacâncias que podem acomodá-lo.

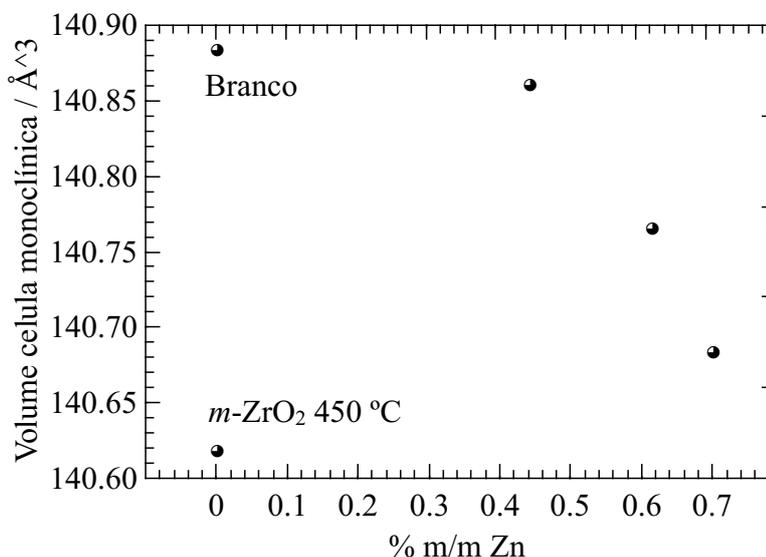


Figura 22 – Variação do volume de célula unitária da fase monoclínica com a adição de Zn

A tabela 2 apresenta os valores dos parâmetros cristalinos a , b e c , assim como do volume de célula, o qual encontra-se ilustrado na Figuras 22. Observa-se que o tratamento com água causa um incremento nos parâmetros cristalinos da m -ZrO₂, e que esse efeito é atenuado conforme a concentração de Zn aumenta nos óxidos. Com a informação obtida não é possível fazer uma estimativa precisa da causa deste comportamento, pois além da presença do Zn, provavelmente a presença de vacâncias também deve estar influenciando nestas mudanças.

Uma vez que os óxidos contêm uma quantidade muito maior de fase monoclínica do que de fase tetragonal, pretende-se analisar o efeito da dopagem unicamente na fase monoclínica, assumido que variações na fase tetragonal serão estatisticamente imprecisos.

5.1.4. Análise química estrutural por espectroscopia Raman

As análises por espectroscopia Raman de alta resolução foram realizadas com o fim de confirmar as fases presentes e/ou ausentes nos sistemas: m -ZrO₂, t -

ZrO₂ e ZnO. A análise destas fases são deduzidas dos espectros apresentados na Figura 23. Os valores dos números de onda das amostras analisadas e daquelas reportadas na literatura, tanto para a zircônia monoclinica (*m*) quanto tetragonal (*t*), estão discriminados na Tabela 3.

Os espectros da Figura 23, obtidos numa faixa de 150 até 1050 cm⁻¹, correspondem às amostras 0,4_Zn, 0,6_Zn, 0,7_Zn, *m*-ZrO₂, e a uma amostra de ZnO comercial. Observa-se que as frequências dos picos de todas as amostras dopadas coincidem com as apresentadas pela *m*-ZrO₂ (curva ciano). A comparação destes dados experimentais com os reportados por Kim *et al.* (1997)⁵⁶ e Kim & Hamaguchi (1997),⁵⁷ indicam que, de fato, a fase *m* continua prevalecendo nos sistemas dopados.

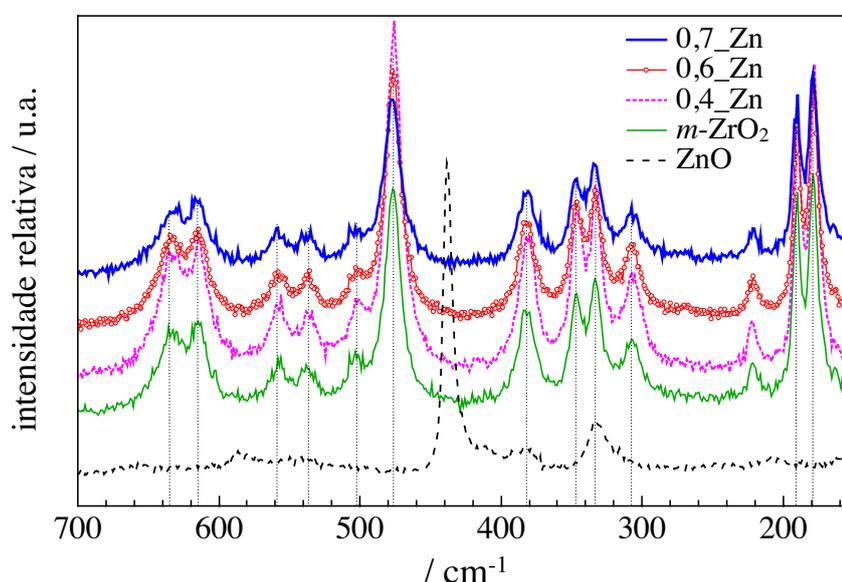


Figura 23 - Espectros Raman de alta resolução, indicando ausência da fase ZnO nas amostras sintetizadas.

Segundo a Tabela 3, algumas frequências próprias da fase *t* têm valores muito próximos com as da fase *m*, restando só as frequências a 148 cm⁻¹ e ~ 260 cm⁻¹ como características únicas da fase *t*.

Uma vez que os espectros foram obtidos a partir de 150 cm⁻¹ (Figura 23), supõe-se que o primeiro pico, presente a ~ 155 cm⁻¹, possa corresponder àquele esperado a 148 cm⁻¹ para a fase *t*. Já o pico previsto em ~ 260 cm⁻¹ praticamente não é observado. Segundo Kim *et al.* (1997)⁵⁷, que estudaram sistemas bifásicos de zircônia (*m*-ZrO₂ / *t*-ZrO₂), a razão de intensidades de pico entre as duas fases

depende da sua fração molar. Estes autores apresentam resultados unicamente de misturas ricas em fase *t*, com frações monoclinicas de até 0,3. No entanto, indicam que “a fase *m* é um espalhador Raman mais forte do que a fase *t*”. Assim, infere-se que, pela quantidade de *t*-ZrO₂ nas amostras do presente estudo (deduzida por DRX), os picos poderiam ter ficado minimizados frente à forte intensidade produzida pela fase *m*.

Tabela 3 – Números de onda (cm⁻¹) teóricos associados às bandas de vibração e os valores experimentais observados nos espectros Raman dos óxidos sintetizados.

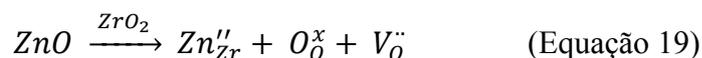
<i>m</i> -ZrO ₂ (*)	<i>t</i> -ZrO ₂ (*)	<i>m</i> -ZrO ₂	0,4_Zn	0,6_Zn	0,7_Zn	ZnO
~ 100		--	--	--	--	
	148	154,5	154,6	154,5	155,5	
180		178,6	177,7	178,6	178,8	
192		189,7	189,6	189,9	189,7	
						207
~ 220		221,6	221,6	221,3	221,1	
	~ 260	--	--	--	--	
~ 305	~ 310	307,5	307,6	307,7	307,9	
~ 335		333,1	332,7	333,1	333,9	332
~ 350		346,7	345,9	346,3	346,3	
~ 380		383,4/379,4	381,3/379,3	381,5/379,7	383,7/380	381
						438
~ 475	~ 470	476	475,3	476,3	477,4	
~ 505		503,2	502,3	503	504	
~ 540		537	537	536	535	538
~ 565		556	555	558	558	
						585
	~ 615	614,2	613,9	614,2	616,2	
~ 620		629	629	627	628	
~ 640	~ 640	636	637	635	634	

* Valores reportados na bibliografia (Kim *et al.*, 1997)⁵⁷

Para avaliar a presença de fase de ZnO, foi usada uma amostra de ZnO comercial como comparação, como indicado na Figura 23. O pico mais relevante e único característico da fase ZnO ocorre a 438 cm^{-1} , o qual não aparece nos espectros das outras amostras dopadas estudadas. Da mesma maneira, é possível observar que embora alguns picos do ZnO coincidam com os da fase *m*, estes não alteram a intensidade da zircônia. Pelo anterior, e levando em conta os resultados de XPS e DRX, pode-se verificar a ausência de uma fase de ZnO nos óxidos mistos estudados.

A análise destas fases apoia a ideia da ocorrência de uma dopagem substitucional por parte do Zn (i.e, com átomos de Zn em posições originalmente correspondentes a Zr), como sugerido a partir das análises de DRX.

Levando em conta a carga eletrônica dos átomos de zinco (Zn^{+2}), a substituição de átomos de zircônio (Zr^{+4}) pelo Zn acarretaria a formação de vacâncias devido à necessidade de neutralidade elétrica na rede cristalina, como indicado na Equação 19 (seção 2.4) segundo a notação de Kröger-Vink.



No primeiro termo do lado direito da Equação 19 observa-se que a substituição de Zr^{+4} por Zn^{+2} resulta numa carga efetiva negativa (-2) nessas posições. A compensação dessa carga é atingida pela criação de vacâncias de oxigênio (último termo do lado direito da equação), as quais, ao serem formadas resultam numa carga efetiva positiva (+2)⁵⁸. No lado esquerdo da equação observa-se o Zn entrando no sistema na forma de ZnO; visto que, mesmo tendo utilizado nitrato de zinco no processo, no momento em que o material é tratado termicamente, nitratos são eliminados, dando passo à formação do óxido respectivo, i.e. de ZnO.

A comprovação do referido processo, pode ser realizada através da análise de vacâncias na rede dos óxidos, como apresentado na seção seguinte.

5.1.5.

Determinação da presença de vacâncias por EPR

Espectros de EPR das amostras *m*-ZrO₂ e 0,7_Zn estão indicados na Figura 24. Comparando estes dois espectros, pode-se observar que aquele correspondente

à $m\text{-ZrO}_2$ (sinal rosa) apresenta um sinal estreito perto de 3500 Gauss (G), com intensidade muito maior do que aquele presente na amostra contendo Zn.

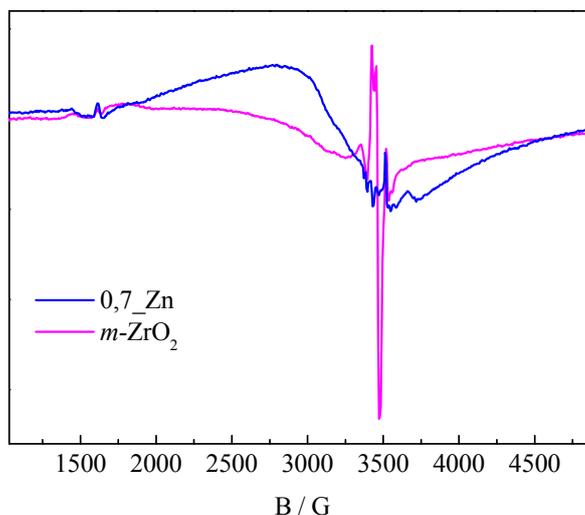


Figura 24 - Espectros EPR para as amostras $m\text{-ZrO}_2$ e $0,7\text{-Zn}$ nos seus estados oxidados e reduzidos, indicando sinais característicos de vacâncias após dopagem.

Este tipo de sinais é típico de centros paramagnéticos (Maoz *et al.*, 2011;⁵⁹ Misra *et al.*, 2013)⁶⁰, provavelmente associado à presença de vacâncias isoladas de oxigênio. Por sua parte, o espectro associado à amostra $0,7\text{-Zn}$ (sinal azul) apresenta um sinal na forma de um pico amplo e bem definido perto de 3300 G, que não é observado no espectro para a $m\text{-ZrO}_2$; segundo Misra *et al.*, (2013)⁶⁰, quando a concentração de espécies paramagnéticas é incrementada, elas começam a interagir entre si causando ordenamento ferromagnético; este efeito se identifica em um espectro de EPR pela presença de um sinal amplo e bem definido como o observado no espectro do óxido $0,7\text{-Zn}$ (vide sinal azul da Figura 24); Assim, pode-se inferir que para este caso, as espécies paramagnéticas que estão causando o referido ordenamento são as vacâncias de oxigênio. Este fenômeno é um indicativo de que a dopagem causou um incremento da concentração de vacâncias em este material, como esperado segundo a definição dada pela equação de Kroger e Vink (vide Equação 19, seção 2.4).

5.1.6. Determinação da dissociação de moléculas de água mediante TPD-H₂O

O TPD de água foi realizado no sólido de referência e no óxido contendo maior quantidade de Zn para comparação. A análise permitiu examinar a capacidade dos óxidos *m*-ZrO₂ e 0,7_Zn na fragmentação das moléculas de água. Segundo Chenu *et al.* (2005),⁶¹ moléculas de água poderiam ser dissociadas na presença de vacâncias. Segundo Rodriguez *et al.* (2014)⁶² moléculas de água sofrem fragmentação em diferentes espécies, tais como hidroxilas e oxigênio, sendo que o hidrogênio (H₂) também é uma delas. No TPD-H₂O, as moléculas de água adsorvidas na superfície dos catalisadores, na presença de vacâncias de oxigênio, gerariam H₂ ao serem dissociadas. A análise do fragmento referente ao H₂ acompanhada por espectroscopia de massas está indicado na Figura 25. Observa-se que a intensidade da banda é consideravelmente maior na amostra 0,7_Zn em comparação com a *m*-ZrO₂. Este resultado indica que a presença de Zn no catalisador favoreceu a fragmentação da água adsorvida, muito provavelmente pela maior concentração de vacâncias de oxigênio superficiais, como determinado por EPR.

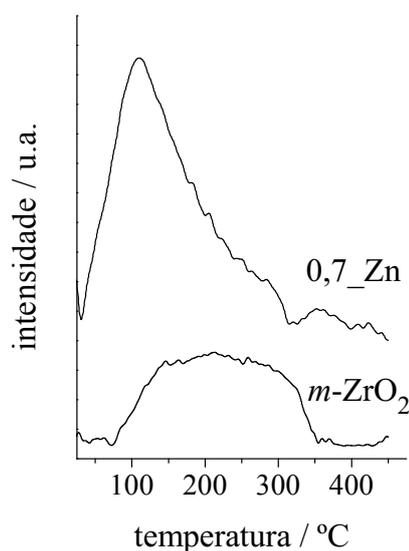


Figura 25 – Perfis de MS do fragmento hidrogênio obtidos durante o TPD-H₂O sobre as amostras 0,7_Zn e *m*-ZrO₂.

5.1.7. Microscopia eletrônica de transmissão, MET

As micrografias obtidas por MET, tanto para a amostra $m\text{-ZrO}_2$ quanto para a $0,7\text{-Zn}$ são apresentados nas Figuras 26, 27 e 28. Na Figura 26 pode-se conferir a dimensão da partícula, cujo tamanho médio, segundo análises por DRX, permaneceu abaixo de 10 nm.

Na Figura 27 indica-se uma partícula de $m\text{-ZrO}_2$ apresentando planos perfeitamente paralelos ao longo de toda a partícula. foram inseridas linhas reta de cor azul a cada dois planos atômicos. Pode-se observar que os planos intermediários ficam completamente paralelos com as linhas inseridas, tanto no interior quanto na borda da partícula.

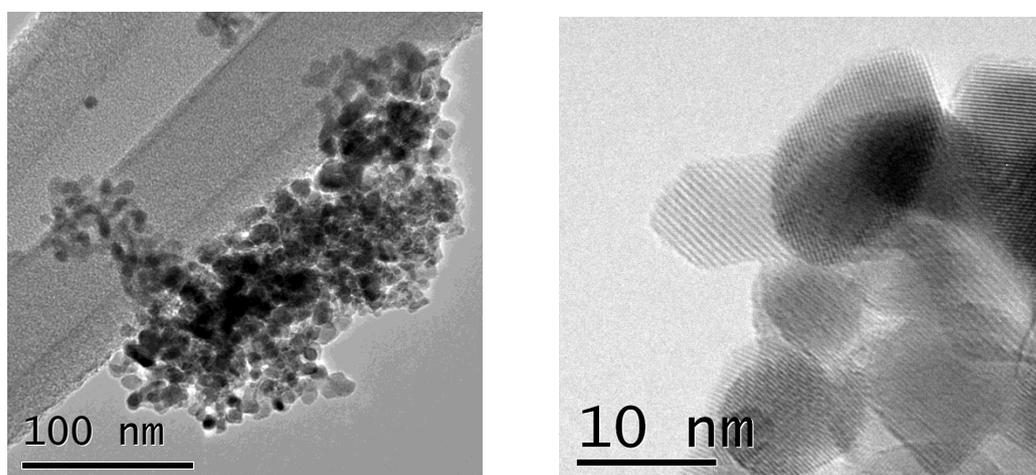


Figura 26 - Micrografias MET obtidas com microscópio operando em 200 kV. Esquerda) Amostra $m\text{-ZrO}_2$ em 80.000X, direita) e 400.000X

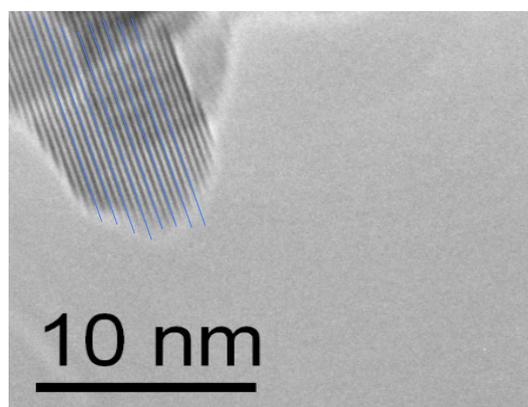


Figura 27 - Micrografia MET obtidas com microscópio operando em 200 kV. Amostra $m\text{-ZrO}_2$ em 400.000X, exibindo distâncias interplanares de 3,2 Å e planos paralelos

Na Figura 28, onde se mostra uma partícula do óxido $0,7_Zn$, é possível observar que as distâncias interplanares vão ficando menores nos contornos da partícula, pois nessas regiões os planos tem a tendência a se juntar uns com outros. Os planos vermelhos inseridos na micrografia permitem observar mais claramente a deflexão interplanar no contorno da partícula..

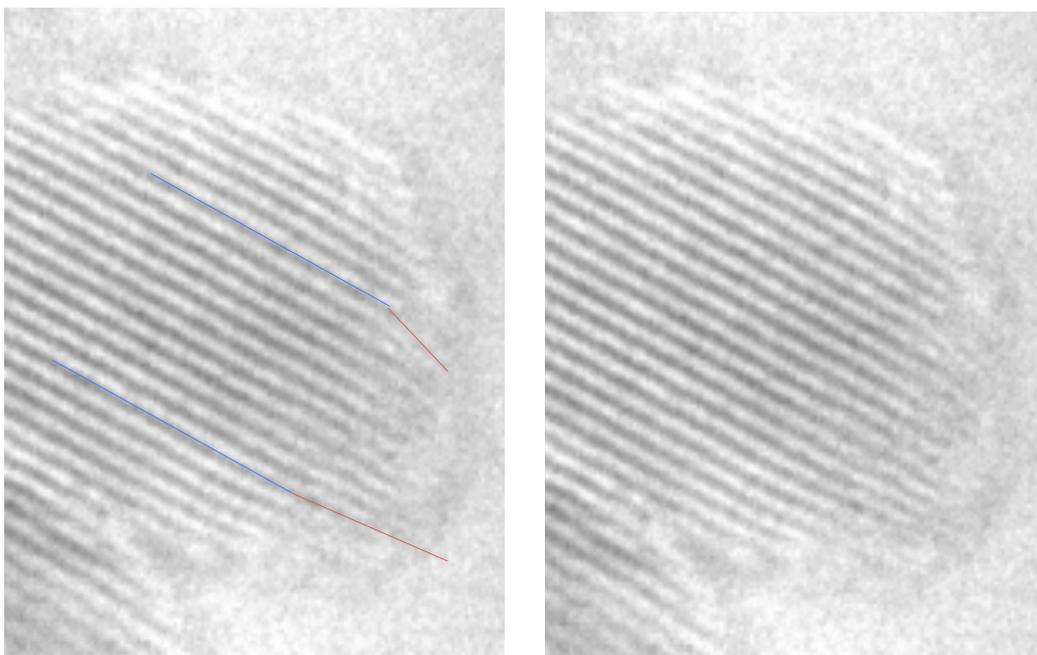


Figura 28 - Micrografia MET obtida com microscópio operando em 200 kV. Amostra $0,7_Zn$, 400.000X. Direita) imagem original, esquerda) planos coloridos inseridos na mesma imagem da direita, indicando a contração interplanar nos contornos da partícula.

A diminuição de distância interplanar estaria associada com a diminuição de algum dos parâmetros cristalinos (a , b ou c), como determinado pelos resultados de DRX. A diminuição interplanar na superfície das partículas, indica que a dopagem é mais expressiva nesta região, i.e., que a concentração de Zn seja maior na superfície das partículas, como determinado anteriormente por XPS.

Uma vez que a localização do dopante (Zn) foi definida, será analisado seu efeito na estrutura dos óxidos em relação a processos de óxido-redução, também conhecidos como processos redox. Isto será realizado através da análise da informação adquirida com as técnicas de TPR- H_2 e TPD-etanol, como apresentado a seguir.

5.1.8. Medida de redutibilidade pela técnica de TPR-H₂

Na Figura 29 se indicam os perfis de TPR dos materiais sintetizados, na faixa de 35 até 450 °C. O valor máximo de temperatura a ser analisado foi escolhida tendo em vista as condições na reação da síntese de acetona.

Observa-se que para o caso da *m*-ZrO₂, o perfil de TPR praticamente não apresenta picos, apenas uma leve deformação. Já as amostras contendo Zn apresentam regiões de redução na forma de picos, cuja largura cresce com o incremento na concentração de Zn, assim, a amostra 0,4_Zn apresenta um pico que vai de 150 até 250 °C, na amostra 0,6_Zn este pico vai até aproximadamente 300 °C e na amostra 0,7_Zn o pico atinge praticamente os 450 °C.

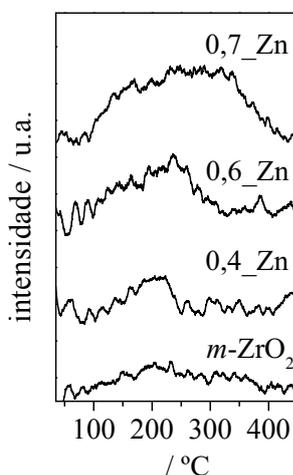


Figura 29 - Perfis de TPR das quatro amostras sintetizadas medidos entre 35 e 450 °C.

A quantidade de hidrogênio consumido no processo de redução medido por mg de amostra foi calculada a partir dos espectros de redução e é apresentada na Figura 30, onde se relaciona este consumo com a quantidade de Zn presente nos óxidos. Como sugerido pelos perfis, a curva da Figura 30 indica que de fato o processo de redução está sendo promovido em proporção direta à quantidade de Zn nos óxidos.

Uma vez que o processo de redução foi realizado nas amostras previamente reduzidas e depois oxidadas, o hidrogênio consumido corresponde àquele que interagiu com o oxigênio presente na superfície dos mesmos.

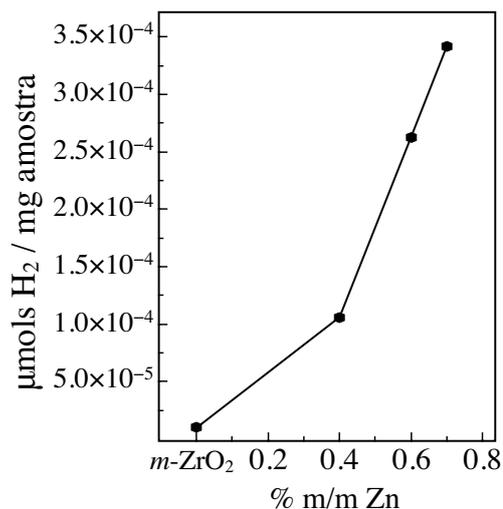


Figura 30 - Hidrogênio consumidos por massa de cada catalisador no processo de TPR de 30 a 450 °C.

Como descrito na seção 2.3, a zircônia é um material facilmente oxidável, porém sua redutibilidade não é apreciável. Segundo os resultados obtidos por EPR, na medida em que a concentração de Zn aumentou, os materiais apresentaram mais vacâncias. Sabe-se que, em geral, as vacâncias promovem a mobilidade de oxigênio (McFarland & Metiu, 2013)¹², o que se traduz em uma maior quantidade de oxigênio *bulk* migrando do interior para a superfície; uma vez na superfície, este oxigênio é reduzido pelo hidrogênio fornecido durante a análise de TPR, explicando o incremento na quantidade de hidrogênio consumido. Este consumo é uma medida da redutibilidade dos materiais, pelo qual se deduz que a presença de Zn nos óxidos, facilita a capacidade dos mesmos para serem reduzidos.

5.1.9.

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

A Figura 31 mostra as frequências de vibração em 25, 50 e 100 °C referentes às espécies remanescentes após dessorção do etanol nas amostras *m-ZrO₂* e 0,7_Zn. As amostras analisadas foram previamente reduzidas.

No espectro da *m-ZrO₂* (Figura 31, esquerda), as bandas em 1162 e 1074 cm⁻¹ foram atribuídas a vibrações etóxido $\nu(\text{CO})\text{I}$ e $\nu(\text{CO})\text{II}$ respectivamente, onde “I” especifica o tipo de ligação superficial monodentada, e “II”, bidentada

(Binet & Daturi, 2001),⁶³. Bandas referentes às vibrações $\delta_s(\text{CH}_3)$ e $\delta_{as}(\text{CH}_3)$ das espécies etóxido foram localizadas em 1381 e 1443 cm^{-1} , respectivamente. Nota-se que a intensidade das bandas das espécies etóxido para esta amostra varia minimamente na faixa de temperatura considerada. Observando a evolução do espectro de 25 para 50 e 100 °C, é possível notar o aparecimento de uma banda em 1587 cm^{-1} . Esta absorção pode estar associada a uma vibração $\nu_{as}(\text{OCO})$ da espécie acetato, sendo que as demais bandas características de acetato ($\nu_s(\text{OCO})$, $\delta_s(\text{CH}_3)$ e $\delta_{as}(\text{CH}_3)$) estariam praticamente ocultas na região definida pelas vibrações $\delta_s(\text{CH}_3)$ e $\delta_{as}(\text{CH}_3)$ do etóxido (Yee *et al.*, 1999).¹⁰

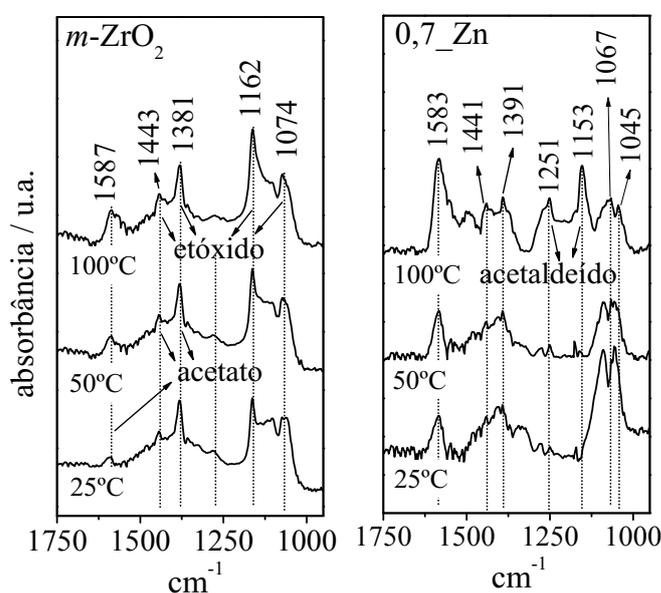


Figura 31 - Espectros de vibração IV das espécies adsorvidas nas amostras $m\text{-ZrO}_2$ e 0,7_Zn na adsorção de etanol em três temperaturas diferentes.

Os espectros referentes à amostra 0,7_Zn (Figura 31, direita) mostram na região da vibração $\nu(\text{CO})$ dos etóxidos bandas em 1090 e 1055 cm^{-1} , que não são compatíveis com as observadas para a $m\text{-ZrO}_2$. Aumentando a temperatura estas absorções se deslocam para 1067 e 1045 cm^{-1} , respectivamente, indicando que estas espécies sofrem alterações com a temperatura. A banda em 1583 cm^{-1} , correspondente à vibração $\nu_{as}(\text{OCO})$ da espécie acetato, ganha intensidade com o aumento da temperatura, indicando um incremento desta espécie, enquanto que a razão de intensidades de $\delta_s(\text{CH}_3)$ e $\delta_{as}(\text{CH}_3)$ das espécies etóxido, em 1441 e 1391 cm^{-1} , se altera. Finalmente, as bandas em 1251 e 1153 cm^{-1} podem ser assinaladas como características do acetaldéido adsorvido em ponte (Yee *et al.*, 1999).¹⁰ O

etóxido se oxida inicialmente a acetaldeído, e posteriormente, em um grau de oxidação maior, a espécie acetato. Em 100 °C, embora a alta intensidade das bandas referentes ao acetato, ainda existem espécies em um grau de oxidação menor, o acetaldeído. A modificação da relação de intensidades das bandas $\delta_s(\text{CH}_3)$ e $\delta_{as}(\text{CH}_3)$ (1391 e 1441 cm^{-1}) associada a maior intensidade da banda 1441 cm^{-1} pode ser referente a vibração $\delta_{as}(\text{CH}_3)$ da espécie acetato (Yee *et al.*, 1999)¹⁰.

O sinal das espécies etóxido da amostra com Zn reduzida mostra claramente que a superfície deste material apresenta características bastante diferenciadas da ZrO_2 submetida ao mesmo tratamento.

Pela afirmação anterior, pode-se sugerir que a presença de Zn no óxido favorece a oxidação do etanol gerando espécie acetato, mesmo a partir de uma amostra reduzida. Este resultado evidencia que a adição de Zn à $m\text{-ZrO}_2$ alterou as propriedades óxido-redutoras na superfície deste óxido, alteração esta que muito provavelmente é originada pela maior mobilidade de oxigênio nos óxidos.

5.1.10.

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

No presente capítulo são apresentados os resultados da termo dessorção de etanol analisada por DRIFTS e MS, das amostras 0,7_Zn e $m\text{-ZrO}_2$ em estado oxidado. As Figuras 32 e 33 ilustram os espectros foram coletados na faixa de 50 até 450 °C, para a amostra $m\text{-ZrO}_2$ (espectros a) e para o óxido misto 0,7_Zn (espectros b). Na **Figura 32** se apresentam os espectros relativos à região de absorção de 1375 a 1050 cm^{-1} , e na **Figura 33** os referentes à região de 1300 a 1800 cm^{-1} . A atribuição das bandas de absorção às vibrações das diferentes espécies foi realizada por comparação com referências bibliográficas e estão resumidas na Tabela 4.

Nos espectros da Figura 32a, correspondentes ao TPD realizado na amostra $m\text{-ZrO}_2$, observam-se inicialmente duas pequenas bandas, uma em 1073 e outra que aparece em 1159 cm^{-1} a 50 °C e que com o incremento da temperatura até 400 °C, se desloca para 1144 cm^{-1} .

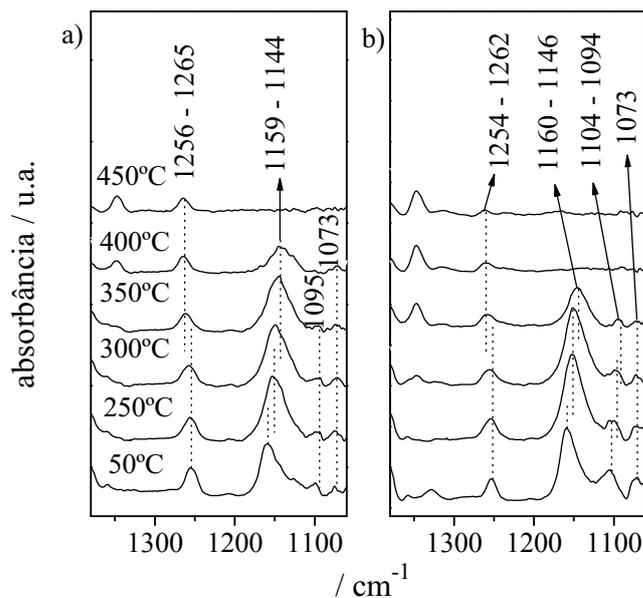


Figura 32 - Espectros DRIFTS obtidos durante o TPD-etanol sobre as amostras a) $m\text{-ZrO}_2$ e b) 0,7_Zn. Região característica de espécies etóxido.

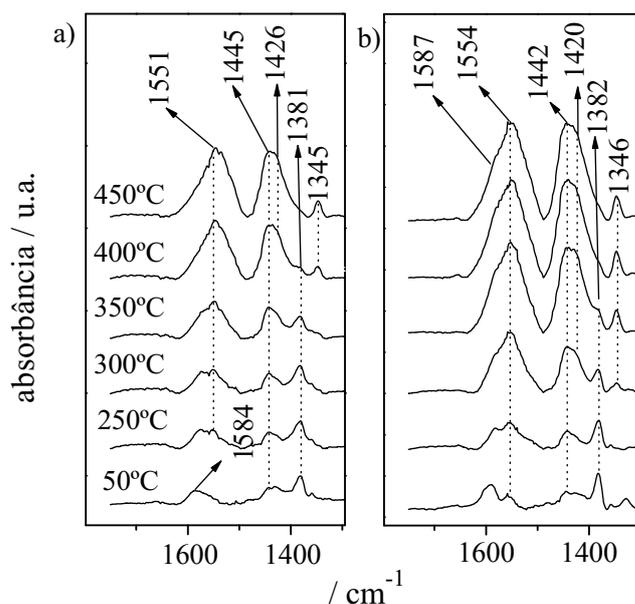


Figura 33 - Espectros DRIFTS obtidos durante o TPD-etanol sobre as amostras a) $m\text{-ZrO}_2$ e b) 0,7_Zn. Região característica de espécies acetato.

Os espectros da Figura 32b, correspondente 0,7_Zn, exibem duas bandas em posições muito similares, a primeira em 1073 cm^{-1} e a segunda inicia em 1160 cm^{-1} ($50\text{ }^\circ\text{C}$) e se desloca até 1146 com o incremento da temperatura até $350\text{ }^\circ\text{C}$. Segundo alguns autores (Binet *et al.*, 2001;⁶⁰ Idriss *et al.*, 1995;⁶⁵ Rodrigues *et al.*, 2013),¹¹ estas duas bandas estão associadas a vibrações $\nu(\text{CO})\text{I}$ e $\nu(\text{CO})\text{II}$ próprias

de espécies etóxido (vide Tabela 4), onde os números romanos I e II fazem referência ao tipo de ligação mono e bidentada, respectivamente. Observa-se também uma pequena banda em 1095 cm^{-1} para a $m\text{-ZrO}_2$ e em 1104 cm^{-1} para o $0,7\text{-Zn}$, sendo que esta última se desloca para 1094 cm^{-1} com o aumento da temperatura até $350\text{ }^\circ\text{C}$. Segundo Domok *et al.* (2007),⁶⁴ estas bandas estão associadas a vibrações $\nu(\text{CCO})\text{I}$ próprias do etóxido, entanto que aquelas relativas a $\nu(\text{CCO})\text{II}$ apareceriam por volta de 1073 cm^{-1} .

Tabela 4 - Vibrações DRIFTS das bandas de absorção de espécies etóxido e acetato calculados no presente estudo e reportados na bibliografia para diversos materiais

Espécie	Vibração	$m\text{-ZrO}_2$ (p.e.)*	$0,7\text{-Zn}$ (p.e.)*	1 wt% Pd/CeO ₂ Yee (1999) ¹⁰	Cu/ZnO R.Yang (2004) ²¹	Al ₂ O ₃ M. Dömök (2007) ⁶⁴	1%Pt/Al ₂ O ₃ M. Dömök (2007) ⁶⁴	ZrO ₂ Binet (2001) ⁶³	ZrO ₂ Rodrigues (2013) ¹¹	CZA+ZrO ₂ Rodrigues (2013) ¹¹
etanol	$\delta(\text{OH})$	1256- 1265	1254- 1262	-	-	1272	1276	-	1049/ 1090	-
	$\nu(\text{CCO})\text{II}$	1073	1073	-	-	1071	1073	-	-	-
etóxido	$\nu(\text{CCO})\text{I}$	1095	1104/ 1094	-	-	1111	1106	-	-	-
	$\nu(\text{OC})\text{II}$	1073	1073	1037	1052	-	-	1071	1072	1062/ 1054
	$\nu(\text{OC})\text{I}$	1073/ 1159- 1144	1073/ 1160- 1146	1078	1101	-	-	1163	1160	1162
	$\delta_s(\text{CH}_3)$	1381	1382	1397	1380	1387	1392	-	1380	1380
Acetato e /ou etóxido	$\delta_{as}(\text{CH}_3)$	1445	1442	1451	1440	1446	1450	-	1462	-
acetato	$\delta_s(\text{CH}_3)$	1345	1346	-	-	-	-	-	1340	-
	$\nu_s(\text{OCO})$	1426	1420	-	1451	-	-	-	1413	-
	$\nu_{as}(\text{OCO})$	1551	1554	-	1562	-	-	-	1577	-

* p.e. = presente estudo; ν_{as} vibração assimétrica, ν_s vibração simétrica; δ distorção; I = ligação monodentada, II = ligação em ponte ou bidentada.

Observa-se que as absorções descritas acima são mais intensas em baixas temperaturas e que praticamente desaparecem em temperaturas elevadas. Comparando os espectros das duas amostras, observa-se que a diminuição de intensidade das bandas ocorre com maior facilidade no óxido $0,7\text{-Zn}$ do que na $m\text{-ZrO}_2$, sendo que a $400\text{ }^\circ\text{C}$ a amostra $0,7\text{-Zn}$ não apresenta mais espécies etóxido adsorvidas na superfície. Já na $m\text{-ZrO}_2$, estas só desaparecem em $450\text{ }^\circ\text{C}$. Este fato sugere que as bandas pertencem a espécies etóxido e que estas estão sendo

consumidas na formação de novas espécies na medida que a temperatura aumenta, ou então, estas espécies voltariam à forma de etanol o qual seria desorvido durante o aquecimento.

Nestes espectros, também se observa para o caso da amostra *m-ZrO₂*, uma banda cuja frequência em 1256 cm⁻¹ sofre um deslocamento para 1265 cm⁻¹ com o incremento da temperatura; já o óxido 0,7_Zn, exibe bandas correspondentes que iniciam em 1254 cm⁻¹ e se deslocam até 1262 cm⁻¹ em temperaturas elevadas; Segundo Domok *et al.* (2007)⁶⁴ e Idriss *et al.* (1995)⁶⁵ estas bandas, cuja intensidade diminui com o incremento de temperatura, podem estar associada a vibrações $\delta(\text{OH})$, características do etanol adsorvido na superfície dos catalisadores.

Os deslocamentos observados com o incremento da temperatura, tanto para as vibrações do etóxido quanto para as vibrações do etanol, podem estar associados a mudanças no ambiente onde estas espécies estão adsorvidas, provavelmente relacionados com as propriedades de óxido-redução dos catalisadores (Daturi *et al.*, 2001)⁶³.

Na Figura 33, no espectro relativo à *m-ZrO₂*, observa-se inicialmente uma banda em 1345 cm⁻¹ que aparece em 400 °C e fica mais intensa em 450 °C. Para o óxido 0,7_Zn, a 300 °C surge uma banda análoga, em 1346 cm⁻¹, cuja intensidade aumenta com a temperatura até 450 °C. Segundo diversos autores (Yee *et al.*, 1999;¹⁰ Rodrigues *et al.*, 2013;¹¹ Yang *et al.*, 2004;²¹ Domok *et al.*, 2007;⁶⁴ Idriss *et al.*, 1995;⁶⁵ e Llorca *et al.*, 2004)⁶⁶, estas absorções são atribuídas a vibrações $\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$, bem de espécies etóxido ou acetato. Para este caso, em concordância com o desaparecimento das espécies etóxido a altas temperaturas, pode-se inferir que estas vibrações correspondem a espécies acetato.

Uma segunda banda presente a 1381 e 1382 para os espectros da *m-ZrO₂* e 0,7_Zn, respectivamente, decresce em intensidade com o aumento da temperatura, sendo que se mantém, praticamente até 400 °C para a *m-ZrO₂* e até quase 350 °C para a 0,7_Zn. Segundo a Tabela 4, estas vibrações são características do $\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$ de espécies etóxido, as quais, segundo descrito acima, tem a tendência a desaparecer com o incremento da temperatura para formar outras espécies.

As absorções presentes a partir de 1400 cm⁻¹ crescem em intensidade com o aumento da temperatura. As bandas em 1445 cm⁻¹ (*m-ZrO₂*) e 1442 cm⁻¹ (0,7_Zn), têm sido reportadas como vibrações $\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$; as bandas em 1420 e 1426 cm⁻¹ a

$\nu_s(\text{COO})$; e aquelas em 1554 e 1551 cm^{-1} a espécies $\nu_{as}(\text{COO})$, todas elas características de espécies acetato. Segundo pesquisas relativas às reações de oxidação do etanol (Rodrigues *et al.*, 2011, 2013),^{10,11} a diminuição de intensidade das vibrações das espécies etóxido vem acompanhada do aparecimento de bandas em frequências características das espécies acetato, que surgem em substituição.

Finalmente, os espectros apresentam bandas vibrando em 1551 cm^{-1} (*m*-ZrO₂) e em 1587 cm^{-1} (0,7_Zn). Muitas vezes, vibrações próprias de espécies acetato e carbonato vibram em regiões muito similares. Segundo Rodrigues *et al.* (2013),¹¹ as vibrações por volta de 1587 cm^{-1} podem estar associadas a espécies carbonato com ligações bidentadas, que normalmente estão acompanhadas por uma vibração adicional em 1270 cm^{-1} , mas que esta última poderia não ser observada devido a sua baixa intensidade. Nos espectros do presente estudo, as espécies acetato apresentam bandas largas que podem abrigar vibrações referentes a estas duas espécies, i.e., espécies acetato e carbonato. A vibração em 1587 cm^{-1} , que aparece na forma de um ombro, pode estar associada a carbonatos bidentados, embora a correspondente vibração em 1270 cm^{-1} não tenha sido observada, concordando com o reporte de Rodrigues *et al.* (2013)¹¹.

Comparando as absorções das duas amostras, é possível notar que em baixas temperaturas (50 - 250 °C), ambas as amostras apresentam predominância da presença de espécies etóxido adsorvidas na superfície. Posteriormente, surgem espécies acetato, que provavelmente são fruto da oxidação de espécies acetaldeído; para a amostra 0,7_Zn, as bandas relativas a acetatos aparecem em temperatura menor e em maior quantidade do que para a *m*-ZrO₂. (vide por exemplo os sinais dos acetatos a 300 °C). Assim, o comportamento do óxido 0,7_Zn pode estar definido pela promoção das propriedades redox da *m*-ZrO₂. De fato, o óxido 0,7_Zn deve ser reduzido para oxidar o acetaldeído, e como indicado anteriormente, este processo é facilitado pela mobilidade de oxigênio que surge graças à dopagem com Zn. Este tipo de oxidação devido ao oxigênio da rede cristalina dos catalisadores tem sido reportado anteriormente usando a mistura Cu/ZnO/Al₂O₃ +ZrO₂ (Rodrigues *et al.*, 2013)¹¹, processo conhecido como mecanismo de Mars-Van Krevelen (McFarland & Metiu, 2013)¹².

Os produtos do TPD de etanol, para a *m*-ZrO₂ e o óxido 0,7_Zn, foram caracterizados por espectrometria de massas (MS). Os espectros obtidos estão

apresentados na Figura 34. A região cinza do gráfico representa a região isotérmica do processo em 450 °C.

Foram observados sinais referentes ao etanol, acetaldeído, acetona, eteno, hidrogênio e dióxido de carbono. Em baixa temperatura (vide linha pontilhada ~ 300 °C), verifica-se que além da dessorção do etanol, tanto a *m*-ZrO₂ quanto a amostra 0,7_Zn apresentam formação de acetona e gás carbônico, evidenciando a síntese desta cetona a partir do etanol na ausência de um oxidante, i.e., espécies oxidantes provenientes da fragmentação da água. Certamente, o agente que oxida o etanol em acetaldeído, e este em acetona, deverá ser o oxigênio da rede destes catalisadores, mediante o mecanismo de Mars-van Krevelen (McFarland & Metiu, 2013)¹². Este resultado se correlaciona com a observação de carboxilatos via DRFTS (vide seção 5.1.9).

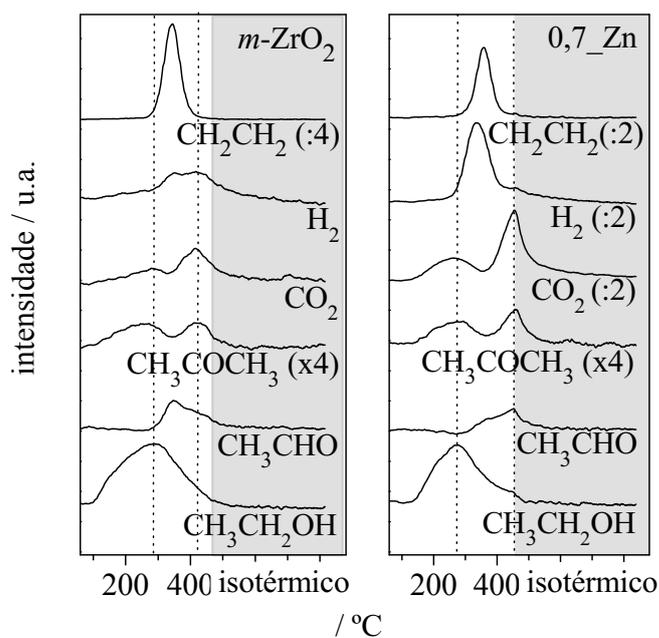


Figura 34 - Espectros MS obtidos durante o TPD-etanol sobre as amostras 0,7_Zn e *m*-ZrO₂.

Em temperaturas um pouco mais elevadas se verificou a formação de eteno para ambos os catalisadores, com maior intensidade na *m*-ZrO₂. A formação de eteno está associada à geração de água (desidratação do etanol). Segundo Rodrigues *et al.* (2013)¹¹, a água, quando neste meio reacional, se decompõe gerando espécies capazes de reoxidar os catalisadores reduzidos no processo de

formação da acetona. Assim, pode-se sugerir que a água formada na desidratação do etanol se decompõe e reoxida o catalisador, propiciando assim um novo ciclo de oxidação. O sinal de hidrogênio presente em ambas as amostras pode ser um indicativo da dissociação de água. Uma vez que este sinal é mais intenso no caso do catalisador 0,7_Zn, pode-se inferir que este óxido é mais efetivo no processo de dissociação de água.

Desta forma, em temperaturas ainda mais elevadas se observa novamente um ciclo de formação de acetaldeído, dióxido de carbono e acetona (vide linhas pontilhadas). O sinal da acetona tem a mesma intensidade para ambos os catalisadores, enquanto que o do dióxido de carbono é mais elevado no catalisador com Zn. Para este óxido, a maior presença de hidrogênio proveniente da dissociação da água, está ligada a uma maior concentração de espécies oxidantes; assim, pode-se sugerir que nas condições trabalhadas, estas espécies poderiam estar oxidando parte da acetona favorecendo à formação do dióxido de carbono.

Este processo indica que o catalisador 0,7_Zn resulta mais eficiente tanto na dissociação da água quanto em processos de oxidação, em relação à *m*-ZrO₂. Além disso, confere-se que as espécies resultantes da dissociação da água permitem recuperar os catalisadores por reoxidação.

Como pode-se observar na Figura 34, a geração de acetona ocorre em dois ciclos, i.e., em dois conjuntos de bandas alinhadas indicadas na figura pelas linhas pontilhadas. Já o hidrogênio se apresenta em uma única banda entre os dois conjuntos citados. Estes dados mostram que a geração do acetaldeído é desvinculada à do hidrogênio, logo este aldeído deve estar sendo produzido via desidrogenação oxidativa, usando também, neste caso, o oxigênio da rede do catalisador e gerando também água como subproduto da reação. O pequeno deslocamento do sinal de hidrogênio é indicação de que a água, obtida via desidrogenação do etanol, também se dissocia e gera hidrogênio.

Vale a pena indicar que as diferenças presentes no comportamento dos óxidos nos testes de TPD-etanol em comparação com os resultados dos testes catalíticos de conversão de etanol, surgem como resultado da diferença nas condições reacionais.

5.1.11.

Reação de deslocamento de água reversa, RWGS.

A Figura 35 apresenta as taxas de consumo de CO₂ para os óxidos mistos usados como catalisadores na reação de reversa de deslocamento de água, RWGS. Esta reação gera CO a partir da redução do CO₂ mediante a seguinte equação:

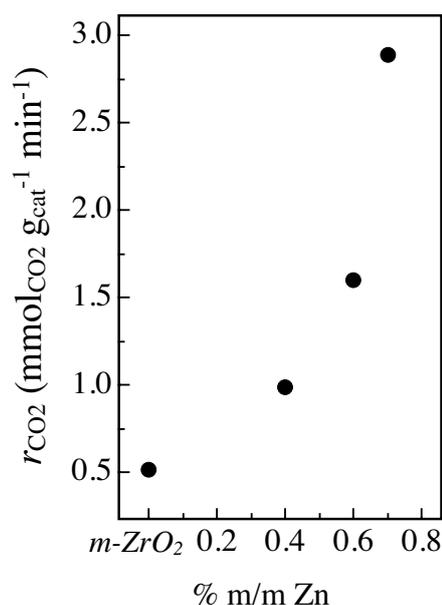


Figura 35 - Taxas de conversão de CO₂ na reação de RWGS empregando as amostras estudadas.

Nos testes catalíticos, as taxas de consumo de CO₂ apresentaram um crescimento cada vez maior com o aumento da quantidade de Zn nos óxidos. Assim, verifica-se que o catalisador 0,7_Zn, apresenta uma taxa de consumo de CO₂ seis vezes maior que a da *m*-ZrO₂. Vale destacar que, todos os sistemas catalíticos estudados apresentaram 100% de seletividade a CO.

A RWGS no caso dos catalisadores óxidos envolve a redução do CO₂ pelo catalisador (CO₂ oxida o catalisador), seguida da redução deste óxido pelo hidrogênio (Goguet *et al.*, 2004)⁶⁷. Assim, esta reação está intrinsecamente ligada a processos óxido-redutores.

A *m*-ZrO₂ é um material que se oxida praticamente a temperatura ambiente, mas que se reduz em temperaturas acima de 600 °C, sugerindo que a redução

deste óxido deve ser a etapa lenta desta reação. Assim, a maior redutibilidade introduzida pelo Zn incrementou a atividade catalítica dos óxidos, resultado compatível não somente com os dados de TPR-H₂, mas também com aqueles obtidos via DRIFTS.

5.1.12.

Determinação das propriedades ácidas e básicas

A densidade e a força de sítios ácidos das amostras *m*-ZrO₂ e 0,7_Zn foi determinada mediante a quantificação do número de mols de NH₃ desorvidos no TPD-NH₃; e a densidade e a força dos sítios básicos, mediante análise dos dados obtidos via TPD-CO₂. Os espectros respectivos estão apresentados na seção do Apêndice, página 99. As densidades dos sítios ácidos e básicos obtidos são apresentados na Tabela 5, abaixo.

Tabela 5 - Densidade de sítios básicos e ácidos fracos (f), médios (m), fortes (F) e totais (T)

Amostra	Densidade de sítios básicos ($\mu\text{mol CO}_2 \text{ g}^{-1}$)			Densidade de sítios ácidos ($\mu\text{mol NH}_3 \text{ g}^{-1}$)		
	f + m	F	T	f + m	F	T
<i>m</i> -ZrO ₂	191	46	237	18	25	43
0.7_Zn	147	69	216	28	5	33

Segundo os dados da Tabela 5, a densidade total de sítios básicos das amostras não apresenta uma mudança expressiva após a dopagem. É possível observar um ligeiro incremento na densidade de sítios básicos fortes (Carvalho *et al.*, 2012)⁵² e um ligeiro decréscimo na quantidade total de sítios. Neste caso foi convencionalizado que sítios fracos são aqueles que apresentavam temperaturas de desorção menores que 170 °C (máximo da gaussiana); os sítios médios, temperaturas na faixa de 170 a 270 °C e, os fortes, temperaturas superiores a 270 °C (Carvalho *et al.*, 2012).⁵²

A importância da conservação dos sítios básicos fortes se deve ao fato destes influenciarem a ketonização de acetatos, uma das etapas da reação de produção de acetona a partir de etanol segundo descrito por Rodrigues *et al.* (2013).¹¹

Os dados da acidez foram obtidos a partir das áreas das curvas de dessorção após deconvolução, como indicado no Apêndice, página 99. A convenção usada na definição da força dos sítios esteve baseada no trabalho de Lima *et al.* (2015),⁶⁸ onde se define como sítios fracos aqueles que apresentam temperaturas de dessorção menores de 200 °C; médios, entre 200 e 350 °C e fortes acima de 350 °C. É possível observar que a *m*-ZrO₂, apresenta 3 regiões de acidez em temperaturas médias de 175, 234 e 352 °C. Vale também destacar que segundo a literatura, a *m*-ZrO₂ somente apresenta sítios ácidos de Lewis (Rodrigues *et al.*, 2013).¹¹ Os dados da Tabela 5 permitem observar que no caso da *m*-ZrO₂, a soma da densidade de sítios ácidos fracos e médios é menor que aquela de sítios fortes. No caso da amostra com Zn, a densidade de sítios fortes é menor que a soma dos fracos e médios. Já a densidade total de sítios ácidos da amostra com Zn é menor que a da *m*-ZrO₂ e assim com a densidade de sítios fortes.

A presença de sítios ácidos nestes materiais é importante pois eles propiciam a adsorção do etanol e acetaldeído nos catalisadores. Além disso, pares de sítios ácidos fortes e bases fracas de Lewis favorecem a desidratação do etanol a eteno.

Na seção 2 foram citadas características de um catalisador adequado para a síntese de acetona a partir de etanol, i.e., presença de sítios ácidos que favoreçam a adsorção de espécies oxigenadas; propriedades óxido-redutoras que permitam a oxidação do acetaldeído para acetato; presença de sítios básicos fortes que permitam a ketonização dos acetatos; e capacidade de dissociação de água, necessária para a recuperação do catalisador. As técnicas de caracterização apresentadas indicam que estas propriedades estão presentes nos óxidos mistos sintetizados. Assim, na seção seguinte é apresentado o desempenho dos catalisadores na reação de síntese de acetona a partir de etanol.

5.2.

Desempenho dos catalisadores sintetizados na reação de geração de acetona a partir de etanol

A Figura 36 mostra a seletividade para diferentes produtos majoritários da reação em testes de isoconversão (40 %). Neste nível de conversão é possível observar produtos intermediários, o que facilita a descrição do sistema. Nas reações foram empregadas a mesma vazão e a mesma concentração de etanol,

porém, diferentes massas de catalisador, i.e., 50, 40 e 33 mg para os óxidos 0,4_Zn, 0,6_Zn e 0,7_Zn, respectivamente; os produtos da reação foram acetona, eteno, acetaldeído e dióxido de carbono, principalmente, com quantidades desprezíveis de metano, buteno e propeno (abaixo de 3%). Tanto os óxidos mistos quanto a $m\text{-ZrO}_2$ foram capazes de gerar estes produtos. No entanto, a $m\text{-ZrO}_2$ apresenta maior seletividade para eteno. Verifica-se também que as seletividades para acetona são bastante semelhantes para os três catalisadores mistos estudados e que aquela referente ao acetaldeído cresce ligeiramente de 0,4_Zn para 0,6_Zn, mantendo-se estável para 0,7_Zn. Vale a pena indicar que os catalisadores não apresentaram desativação dentro do período de tempo estudado.

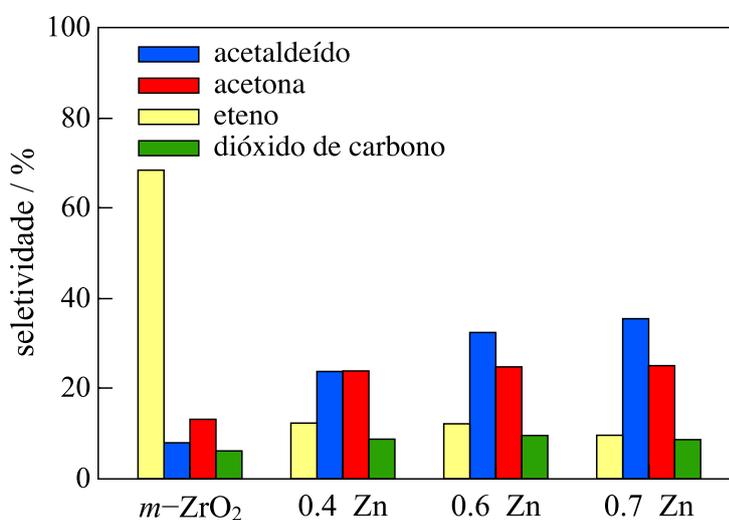


Figura 36 - Seletividade em isoconversão (40%) na reação de síntese de acetona a partir de etanol a 400 °C, utilizando os óxidos mistos e a $m\text{-ZrO}_2$.

Nestes testes observou-se que quanto maior o teor de Zn menor a massa necessária para atingir 40% de conversão. Assim, cotejando os dados de análise química superficial obtidos por XPS (razões Zn/Zr) com as massas de catalisadores empregadas nos testes de isoconversão verifica-se uma correlação linear ($r^2 = 0,9976$) que indica que o comportamento destes catalisadores está diretamente associado a quantidade de Zn na superfície, i.e., a maior quantidade de Zn resulta numa maior atividade catalítica e menor massa utilizada nos ensaios em isoconversão. Este resultado, assim como a distribuição de produtos observada, sugerem que além de aumentar a quantidade de sítios ativos com a adição de Zn, as propriedades dos mesmos não são alteradas. Este fato, permite

observar como pequenas quantidades de Zn influenciaram radicalmente no comportamento catalítico da *m*-ZrO₂.

A pesquisa prévia (Rodrigues *et al.*, 2013),¹¹ relacionada com a síntese de acetona a partir de etanol, onde foi empregada uma mistura física CZA+ZrO₂ (Cu/ZnO/Al₂O₃ + ZrO₂) como catalisador (vide mecanismo proposto na seção 2.1), indicou a necessidade da presença do metal de cobre (Cu) no catalisador. Vale a pena ressaltar que com a utilização dos óxidos mistos tratados no presente estudo, a ausência de Cu não foi impedimento para a geração de acetona.

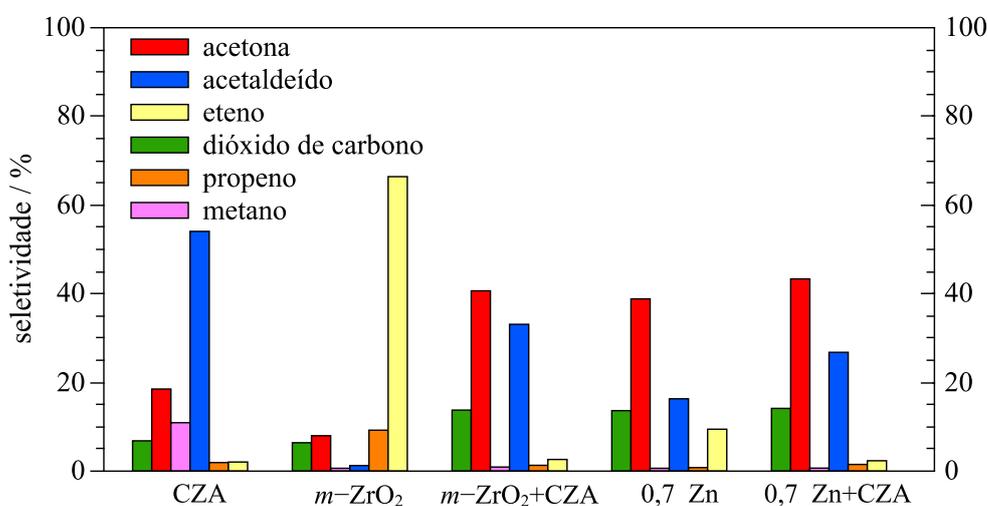


Figura 37 - Seletividade em isoconversão (60%) na reação de síntese de acetona a partir de etanol a 400 °C, utilizando diversos catalisadores.

A Figura 37 indica o comportamento catalítico do óxido 0,7_Zn e sua comparação com o emprego de CZA, *m*-ZrO₂, a mistura CZA+*m*-ZrO₂, e também uma mistura 0,7_Zn+CZA. Estes resultados foram obtidos em isoconversão (60%). Pode-se conferir que *m*-ZrO₂ gera principalmente eteno, e o CZA, acetaldeído. Já o sólido 0,7_Zn apresenta um comportamento similar, em termos de seletividade para acetona, ao da mistura CZA+*m*-ZrO₂. No entanto, sua seletividade para acetaldeído é menor e está acompanhada do aparecimento de uma certa quantidade de eteno (abaixo de 10 %). Embora a mistura CZA+*m*-ZrO₂ apresente uma seletividade para eteno muito menor (menos de 5%), estes dados sugerem que os óxidos mistos aqui estudados também são capazes de conduzir as etapas reacionais reportadas por Rodrigues *et al.* (2011)¹¹, provavelmente

mediante um mecanismo alternativo. Devido a que a função do cobre neste processo já foi estabelecida, vale a pena determinar como a *m*-ZrO₂ dopada com Zn possui a capacidade de desenvolver estas etapas.

A formação de eteno como produto principal da reação quando usada a *m*-ZrO₂ como catalisador, pode ser atribuída às propriedades ácido-básicas deste óxido. Já com a promoção das propriedades redox na formação dos óxidos mistos, as espécies etoxi, provenientes da adsorção do etanol na superfície do catalisador, têm a tendência de seguir uma rota de oxidação para formação do acetaldeído, e a seguir, a acetona. Vale salientar que, a diminuição da densidade de sítios ácidos fortes da ZrO₂ com Zn deve também colaborar neste sentido.

A outra função atribuída ao metal de Cu, está relacionada com a fragmentação da água para produzir agentes que recuperem o catalisador por reoxidação. Segundo reportado por Mullins *et al.* (2012)⁶⁹, vacâncias de oxigênio possibilitam a fragmentação de moléculas de água. Assim, uma vez que a dopagem da *m*-ZrO₂ esteve acompanhada pela formação de vacâncias, infere-se que esta seja a rota pela qual os catalisadores óxidos mistos estão sendo recuperados após a formação da acetona; com isto, a etapa final do processo é atingida e explica como, mesmo na ausência do cobre, o processo de formação de acetona se viabiliza.

No referente àquela parcela de etóxido que resultou na formação de eteno, pode-se sugerir que a promoção nas propriedades óxido-redutoras possam impedir ou minimizar a sua formação. Isto, poderia ser atingido, possivelmente mediante uma dopagem com maior quantidade de Zn. No presente estudo, tentou-se atingir tal dopagem empregando soluções de nitrato de zinco em concentrações maiores (0,18, 0,27 e 0,4M), contudo, o procedimento não teve sucesso nas condições trabalhadas.

A seguir são apresentados os efeitos causados pela mudança na temperatura de reação, na faixa de 350 até 475 °C.

A Figura 38 indica que o aumento da temperatura nesta faixa promove uma maior conversão de etanol. Junto com a conversão, a seletividade se vê influenciada radicalmente. Pode-se observar que, em altas temperaturas, i.e., conversões maiores, a seletividade para acetaldeído diminui progressivamente, enquanto que a seletividade para acetona e dióxido de carbono, aumenta. Em geral, observa-se que o aumento na seletividade para acetona está acompanhada

da diminuição da seletividade para acetaldeído, indicando que este é o intermediário precursor da acetona. Vale ressaltar também que na temperatura de 425 °C, com uma conversão aproximada de 60%, a seletividade para acetona passa por um valor máximo. Verifica-se que, para temperaturas mais elevadas existe um aumento da seletividade para CO₂, o que sugere uma possível combustão dos compostos gerados. A partir de 425 °C, observa-se, um aumento na seletividade para isobuteno, que pelo fato de ser produto de condensação aldólica seguida de reação de isomerização, sugere um surgimento destes processos, enquanto a seletividade para acetona praticamente se mantém constante.

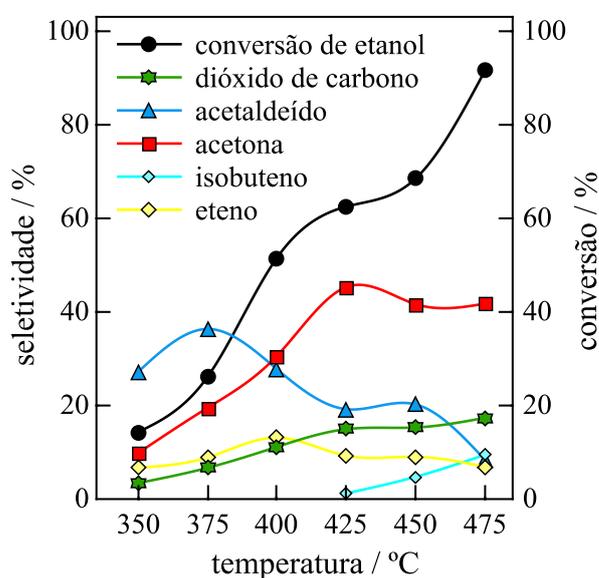


Figura 38 - Seletividade da reação de conversão etanol-acetona com a mudança da temperatura, usando 50 mg do catalisador 0,7_Zn.

A avaliação do efeito da velocidade espacial, $WHSV^{-1}$, está descrita na Figura 39. O incremento desta velocidade (diminuição do valor $WHSV^{-1}$) resulta na queda da conversão, e ao mesmo tempo um aumento da seletividade para acetaldeído e uma diminuição da mesma para a acetona e o dióxido de carbono. Este resultado evidencia que o sistema em questão ocorre em série, i.e., o etanol gera acetaldeído e este gera acetona e gás carbônico.

Os resultados descritos através da análise do efeito da temperatura (conversão) e da velocidade espacial confirmam que o acetaldeído é um dos intermediários da reação e, conseqüentemente, precursor da acetona.

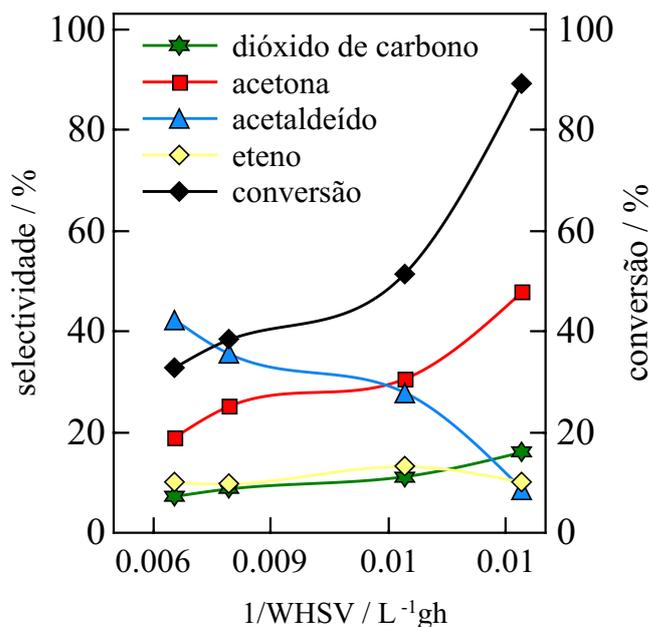


Figura 39 - Seletividade e conversão de etanol a 400 °C em função da velocidade espacial, WHSV, utilizando o catalisador 0,7_Zn.

Uma análise mais detalhada referente ao comportamento destes catalisadores será conduzida no próximo tópico empregando o TPD de etanol acompanhado por espectroscopia de massas (MS) e DRIFTS.

5.2.1. Consideração sobre as etapas do mecanismo reacional

Finalmente, como indicado na Figura 40, pode-se inferir que as etapas do mecanismo de síntese de acetona a partir de etanol mediante o emprego do catalisador misto de Zn e Zr são:

- O etanol se adsorve na superfície do catalisador formando espécies etóxido.
- As espécies etóxido sofrem desidrogenação oxidativa formando acetaldeído.
- O acetaldeído reage com o oxigênio da rede cristalina do catalisador, gerando espécies acetato. No processo o catalisador se reduz.
- As espécies acetato geradas reagem via reação de ketonização, produzindo acetona e CO₂.
- A água resultante da reação se dissocia nas vacâncias superficiais do catalisador gerando espécies oxidantes.

- O catalisador é reoxidado pelas espécies oxidantes provenientes da dissociação da água.

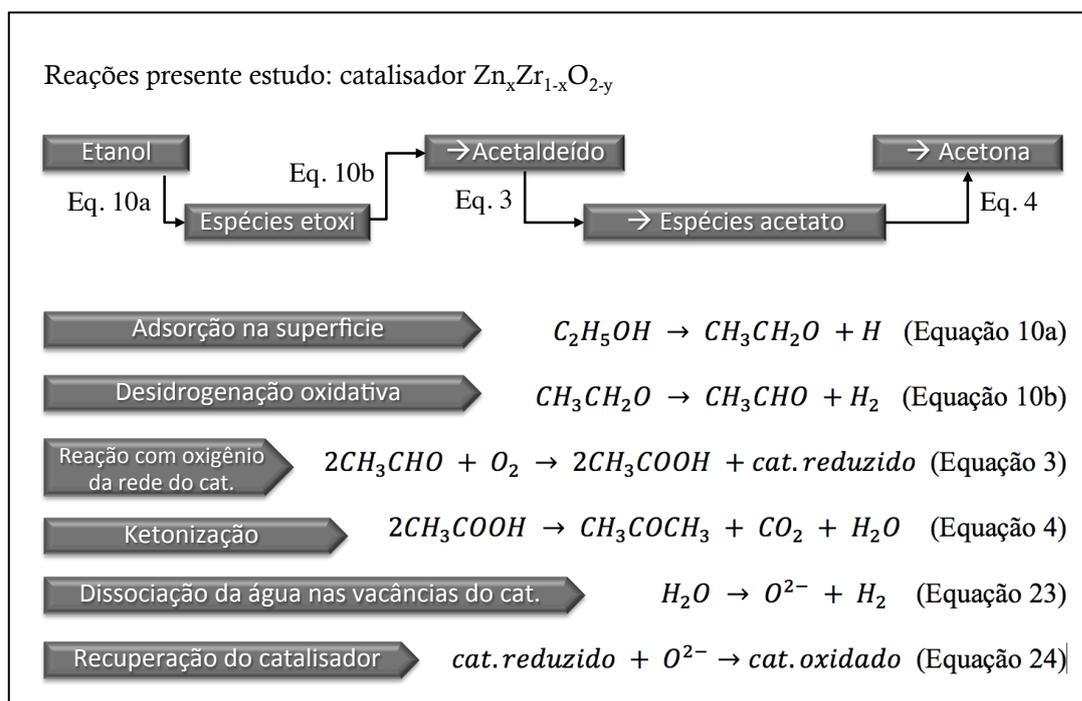


Figura 40 – Esquema reacional considerando as etapas envolvidas na produção de acetona a partir de etanol utilizando o catalisador 0,7_Zn.